

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 9 月 10 日 (10.09.2004)

PCT

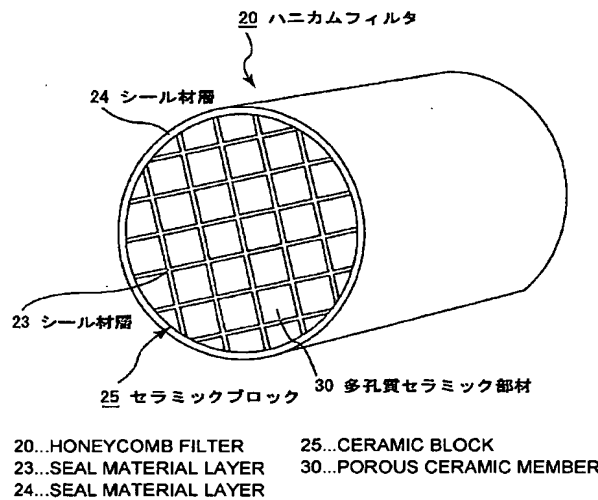
(10) 国際公開番号
WO 2004/076027 A1

- (51) 国際特許分類: B01D 39/20, B01J 35/04, B01D 53/86, B01J 32/00, 23/42
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/002373
- (22) 国際出願日: 2004 年 2 月 27 日 (27.02.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2003-053724 2003 年 2 月 28 日 (28.02.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5030917 岐阜県大垣市神田町 2 丁目 1 番地 Gifu (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 尾久 和丈 (OGYU, Kazutake) [JP/JP]; 〒5010601 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社内 Gifu (JP). 大野 一茂 (OHNO, Kazushige) [JP/JP]; 〒5010601 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社内 Gifu (JP). 工藤 篤史 (KUDO, Atsushi) [JP/JP]; 〒5010601 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1-1 イビデン株式会社内 Gifu (JP).
- (74) 代理人: 小川 順三, 外 (OGAWA, Junzo et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座 2 丁目 8 番 9 号 木挽館銀座ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: CERAMIC HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: セラミックハニカム構造体



(57) Abstract: A ceramic honeycomb structure, comprising one columnar porous ceramic member or the combination of a plurality of columnar porous ceramic members which is formed by longitudinally arranging a large number of through-pores parallel with each other through partition walls and sealing either one end part of these through-pores, characterized in that the partition walls forming the structure has a surface roughness of 10 μm or higher in maximum height rough Rz specified in JIS B 0601-2001, an average pore diameter of 5 to 100 μm when a pore distribution is measured by the mercury penetration method, and where the ratio of the pores with pore diameters of 0.9 to 1.1 times the average pore diameter to a total pore volume is A% and the thickness of the partition walls is B (μm), the requirement of the following expression can be satisfied. $A \geq 90 - B/20$ or $A \leq 100 - B/20$. Thus, the effective ceramic honeycomb structure having excellent pressure loss and collecting efficiency and high catalyst reactivity can be provided.

(57) 要約: 壁部を隔てて多数の貫通孔が長手方向に並設され、これらの貫通孔のどちらか一方の端部が封止される、柱状の多孔質セラミック部材の 1 つまたは複数個の組み合わせからなるセラミックハニカム構造体である。この構造体を形造っている隔壁は、JIS B 0601-2001 に規定された最大高さ粗さ Rz が 10 μm 以上の表

[続葉有]



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

面粗さを有し、かつ、水銀圧入法により細孔分布を測定したときの平均細孔径の大きさが $5 \sim 100 \mu\text{m}$ で、その平均細孔径の $0.9 \sim 1.1$ 倍の細孔径をもつ細孔の全細孔容積に対する割合を $A (\%)$ とし、前記隔壁の厚さを $B (\mu\text{m})$ としたとき、これらが、次式の関係: $A \geq 90 - B/20$ 、または $A \leq 100 - B/20$ を満たすものであることを特徴とするものであり、圧力損失と捕集効率に優れると共に、触媒反応性の高い有効なセラミックハニカム構造体を提案する。

明 細 書

セラミックハニカム構造体

技術分野

- 5 本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパーティキュレート等を除去するためのフィルタ等として用いるのに有効なセラミックハニカム構造体に関するものである。

背景技術

- 10 バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガスは、その中に環境や人体に害を及ぼすパーティキュレートを含有しており、そうしたパーティキュレートを除去する技術が求められている。例えば、そうした技術の1つとして、排気ガスを多孔質セラミック部材中に通過させることによって、パーティキュレートを捕集し、除去する図1に示すような排気ガス浄化用ハニカム構造体
15 (フィルタ) がある。

- この排気ガス浄化用ハニカム構造体の一例としては、図2に示すような、柱状の多孔質セラミック部材(ユニット) 30の複数個を、シール材層23を介して組み合わせてセラミックブロック25を構成し、そしてこのセラミックブロック25の周囲に排気ガス漏洩防止用シール材層24を形成してセラミックハニカム
20 フィルタ20としたものがある。前記多孔質セラミック部材30は、排気ガスが長手方向に並設された多数の貫通孔31どうしを隔てる隔壁33中を通過する(ウオールフロー) ときに、この隔壁にて前記パーティキュレートを捕集することで、フィルタとして機能するようになっている。

- 多孔質セラミック部材(ユニット) 30に形成された貫通孔31は、図2(b)
25) に示すように、排気ガスの入口側又は出口側の端部のいずれか一方が封止材32により目封じされ(好ましくは、市松模様状)、一の貫通孔31の一方の端部から流入した排気ガスは、この貫通孔31を隔てる隔壁33を通過した後、隣り

の貫通孔 31 の他方の端部から流出するようになっている。

なお、外周に設けられたシール材層 24 は、上述したように、ハニカムフィルタ 20 を内燃機関の排気通路に設置した際、排気ガスがセラミックブロック 25 の外周部から漏れ出すのを防止する目的で設けられているものである。

- 5 このようなセラミックハニカムフィルタ 20 は、現在、耐熱性に優れ、再生処理が容易であることから、大型車両やディーゼルエンジン搭載車両等に使用されている。

- 10 排気ガス浄化用ハニカムフィルタ 20 は、従来、多孔質焼結体（隔壁）に生成した細孔の細孔径や細孔分布を調整したり、壁厚と細孔分布とを調整することで、捕集効率、圧力損失を調整するものが主流である。

例えば、日本国特許第 3 2 7 2 7 4 6 号公報（以下、「文献 1」）には、平均細孔径が $1 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲であって、細孔径を常用対数で表した細孔径分布の標準偏差が 0.20 以下であるディーゼルパティキュレートフィルタが開示されている。

- 15 また、国際公開 WO 02/26351 号（以下、「文献 2」）には、平均細孔径が $10 \sim 250 \mu\text{m}$ であり、細孔径を常用対数で表した細孔径の標準偏差が 0.40 以下である触媒担持フィルタが開示されている。

- 20 また、日本国特開 2001-269522 号公報（以下、「文献 3」）には、過大な細孔が多い材料を用いてフィルタを作製するときは壁厚を厚くし、小さい細孔が多い材料を用いてフィルタを作製するときは壁厚を薄くしたセラミックス焼結体フィルタが開示されている。

- 25 さらに、日本国特開 2003-1029 号公報（以下、「文献 4」）には、セル壁の気孔率が 55～75%、平均細孔径が $10 \sim 40 \mu\text{m}$ 、表面粗さ（最大高さ R_y ）が $10 \mu\text{m}$ 以上である多孔質セラミックハニカムフィルタが開示されている。

しかしながら、文献 1、2 に開示された排気ガスフィルタは、フィルタの細孔径分布があまりにも均一に揃っているために、表面粗さが小さくなる傾向があっ

た。この場合、表面粗さが小さいと、触媒コーティング層の表面粗さもまた同様に小さなものとなるため、触媒コーティング層とパーティキュレートとの反応サイトが少なくなつて、酸素の供給が不十分となり、ひいては、触媒反応が不十分なものになるという問題があった。

- 5 また、文献3に開示されたセラミックスフィルタは、細孔の分布量と壁厚が規定されており、薄い壁に対しては細かい細孔、厚い壁に対して大きい細孔を設けることが開示されているが、略同じような細孔を均一な密度で分散させているために、実質的には、表面粗さは、文献1、2と同様に、小さいものであった。

- さらに、文献4に開示されたハニカムフィルタは、細孔分布について検討して
10 いないために圧力損失等に対する対策が不十分である。

発明の開示

- 本発明は、従来技術が抱えている上述した課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、圧力損失と捕集効率に優れると共に、触媒反応
15 性の高い有効なセラミックハニカム構造体の構造を提案することにある。

発明者らは、上記目的を実現するために、セラミックハニカム構造体における細孔分布を調整すべく、加えられる造孔材を変更する実験を繰り返して行った結果、水銀圧入法で測定した細孔分布が同程度の数値範囲であっても、隔壁の表面粗さや隔壁の厚みによってパーティキュレートの燃焼特性に変化があることを知見した。

- 20 そこで、発明者らは、隔壁の表面粗さと隔壁の厚みとの関連において、細孔分布を特定化したセラミックハニカム構造体によれば、たとえ隔壁表面に触媒を担持した場合でも、表面粗さが幾分小さくなるものの、パーティキュレートの捕集効率の低下や圧力損失の増大を招くことがないという知見を得、このような知見に基づいて、本発明を完成させた。

- 25 すなわち、本発明のセラミックハニカム構造体は、

壁部を隔てて多数の貫通孔が長手方向に並設され、これらの貫通孔のどちらか一方の端部が封止されてなる、柱状の多孔質セラミック部材の1つまたは複数個

の組み合わせからなるセラミックハニカム構造体についてこの構造体を形造っている前記隔壁が、JIS B 0601-2001 に規定された最大高さ粗さ R_z で $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の表面粗さを有し、かつ、水銀圧入法により細孔分布を測定したときの平均細孔径の大きさが $5\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ で、その平均細孔径の $0.9\sim 1.1$ 倍の細孔径をもつ細孔の全細孔容積に対する割合を $A(\%)$ とし、前記隔壁の厚さを $B(\text{ }\mu\text{m})$ としたとき、これらが、次式の関係；

$$A \geq 90 - B / 20, \text{ または } A \leq 100 - B / 20$$

を満たすものであることを特徴とする。

なお、本発明は、従来技術のように、単に水銀圧入法によって測定した細孔分布のみを制御することにより、圧力損失や捕集効率を調整する技術ではない。その理由は、単に隔壁表面の細孔分布を調整するだけでは、触媒をコーティングした場合、上述したように、その隔壁表面の凹凸が不足し、触媒の反応性を悪くするためである。

一般に、隔壁の細孔分布の値は、たとえその数値が同一であったとしても、表面に浅い細孔のみがある場合（図 4（b））と、極端に深い細孔と浅い細孔とが混在しているような場合（図 4（a））とでは、フィルタの性能に大きな差がある場合がある。例えば、隔壁表面の細孔の深さにあまり差がないハニカム構造体の表面に、触媒コーティングを行なうと、（図 3（b））の場合は、触媒コーティング層（以下、「触媒コート層」という）が細孔が埋め尽くされてしまい、該構造体表面が完全に塞がれてしまうからである。

このことから、本発明にかかるハニカムフィルタ用セラミック部材としては、壁厚に応じた細孔分布を規定することに加え、触媒コーティング後の触媒の反応性を高めるために、表面粗さ R_z をも規定することにしたのである。

本発明において、多孔質セラミック部材の貫通孔を仕切っている壁部、即ち隔壁表面の粗さは、JIS B 0601-2001 に規定された最大高さ粗さ R_z で $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、また、貫通孔を隔てる前記隔壁表面には、触媒のコーティング層が形成されることが好ましく、多孔質セラミック部

材の複数個の組み合わせに際し、該部材どうしの間にシール材層を介在させて複数個を結束したものが好ましく、炭化珪素質セラミックであることが好ましく、車両の排気ガス浄化装置用フィルタとして使用されるものであることが好ましい。

以下、本発明にかかるセラミックハニカム構造体の構成について、具体的に説明する。

本発明の第1のものは、前記隔壁は、JIS B 0601-2001に規定された最大高さ粗さ Rz 表示で10 μ m以上の表面粗さを有し、かつ、水銀圧入法により細孔分布を測定したときの平均細孔径が5～100 μ mで、その平均細孔径の0.9～1.1倍の細孔径を有する細孔の全細孔容積に対する割合をA (%)とし、前記隔壁の厚さをB (μ m)としたときに、これらが、次式の関係；
$$A \geq 90 - B / 20$$

を満たすことを特徴とするセラミックハニカム構造体である。

上記式 ($A \geq 90 - B / 20$) は、隔壁の厚みと細孔分布とは一定の関係が成立することを表わしており、たとえば、壁厚が薄くなるほど、平均細孔径に対してバラツキの少ない比較的均一な細孔にすることが望ましく、逆に壁厚が厚くなると、平均細孔径に対してバラツキの大きい幾分不均一な細孔径分布にすることが許されることを意味している。このような基準で、隔壁を形成すると、パーティキュレート捕集効率、圧力損失の各特性値を向上させることができる。

なぜなら、メカニズムは定かではないが、細孔分布を均一にすると、細孔径の違いによる排気ガス流の乱れが生じにくくなり、その結果として捕集効率が上がりかつ圧力損失も低減する。しかも、壁内の排気ガスの流量に差が生じることがなくなり、全体的に均一に捕集できる結果、パーティキュレートが漏れにくくなって捕集効率が一層向上するのではないかと考えられる。

また、パーティキュレート（すす）の捕集効率というのは、薄い壁厚の場合は壁表面のみにて捕集するが、厚い壁厚のものにおいては、壁の表面のみならず内部でも捕集することができるから、この場合、パーティキュレートの壁表面に付着するパーティキュレート層が薄くなることから、捕集効率が上がるだけでなく全体と

しての圧力損失も低減するようになる。

次に、触媒との反応効率に着目すると、隔壁内細孔径分布を均一にすると、細孔径の違いによる排気ガス流の乱れがなくなるために、排気ガス流量の差がなくなり、全体的に均一な反応が期待できる。また、この反応効率は、壁厚にも影響を受ける。即ち、薄い壁厚においては壁表面で反応させ、厚い壁厚においては壁内部にまで反応させることが可能になる。従って、壁厚は厚くなればなるほど、パティキュレートや排気ガスが触媒コート層上の触媒と接触する確率が高くなるため反応性が向上する。

この意味において、本発明では、壁厚と細孔径分布とを上記各式に基づいて決定することにしたのである。

次に、本発明においては、最大高さ粗さで表示される隔壁の表面粗さ R_z を $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上にすることが必要である。一般に、多孔体は、セラミック粒子自体に起因する表面粗さ（凹凸）が存在するが、その表面粗さは小さいものであった。ところで、パティキュレートは、炭素微粒子、サルフェート等の硫黄系微粒子、高分子量炭化水素微粒子等によって構成されるものであって、粒子径が $20\sim700\text{ nm}$ であっても、凝集することで、 $0.1\sim10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の二次粒子となっているものが多い。従って、隔壁表面の表面粗さが小さいと、前記パティキュレートが多孔体を構成するセラミック粒子の隙間を埋め、その表面の細孔中に細密充填するような状態で蓄積されるので、壁表面の凹凸が実質的になくなってしまい、圧力損失が高くなる。しかも、再生によって、圧力損失を下げようとしても、凝集して反応しにくくなったパティキュレートが、細孔中に細密充填されているため、その再生反応が起こりにくいという問題がある。

そこで、本発明では、再生時反応性を良くするために、表面粗さを比較的に大きくすることにした。このことにより、メカニズムは定かではないものの、排気ガスに多種多様な流れが生じ、パティキュレートの細密充填が起こりにくくすると考えられる。また、排気ガスに多種多様な流れを生じさせることで、ガスの流出入が激しくなって酸素等の供給が起こりやすくなり、触媒反応の起こりやすい

セラミック部材を作製することができると考えられる。

なお、セラミック部材の表面粗さを比較的大きくするには、触媒をコートした後の壁部の表面粗さを比較的大きくすればよい。

- 本発明の第2のものは、前記壁部は、JIS B 0601-2001に規定された最大高さ粗さ R_z が $10\mu\text{m}$ 以上の表面粗さを有し、かつ、水銀圧入法により細孔分布を測定したときの、平均細孔径が $5\sim 100\mu\text{m}$ で、その平均細孔径の $0.9\sim 1.1$ 倍の細孔径を有する細孔の全細孔容積に対する割合を $A(\%)$ とし、前記壁厚の厚さを $B(\mu\text{m})$ としたとき、これらが次式の関係；
- $$A \leq 100 - B / 20$$

- 10 を満たすことを特徴とするセラミックハニカム構造体である。

- 上記式 ($A \leq 100 - B / 20$) は、第1の発明と同様に、捕集効率と圧力損失に与える隔壁の厚みと細孔分布との関係を示しており、たとえば、壁厚が薄くなるほど、平均細孔径に対して、バラツキの少ない比較的均一な細孔分布にすることが望ましく、逆に壁厚が厚くなると、平均細孔径に対して、バラツキの大きい幾分不均一な細孔分布にすることが好ましいことを意味している。ただし、この場合、第1の発明の式とは異なり、壁厚に対する細孔分布があまりにも均一すぎると好ましくないことから、これを補正した点に特徴がある。

- 即ち、細孔分布があまりにも、均一になりすぎると、メカニズムは定かではないが、エンジンによって同時期に発生した同じ形状をもったパーティキュレートが、瞬間的に多孔質を構成する粒子の細孔を均一に埋めるように蓄積されてしまい、圧力損失が急に高くなると共に、壁表面の凹凸がなくなるように蓄積されて圧力損失が高くなるものと考えられる。

- そこで、本発明では、細孔径にある程度のバラツキを与えることで、部分的な細孔の不均一さを意図的に作ることが有効であるとの知見に基づき、上記式に想到したのである。このように、細孔の細孔径にある程度のバラツキもたせた時、捕集効率、圧力損失を一層向上させることができると共に、触媒コート層を形成したときの反応性についても向上させることができると考えられる。

本発明では、上記表面粗さ R_z を $100\mu\text{m}$ 以下にすることが好ましい場合がある。

上述した第1発明および第2発明においては、壁厚が薄くなるほど、平均細孔径に対して均一な細孔径とし、逆に壁厚が厚くなると、平均細孔径に対して幾分不均一な細孔分布をもつセラミックハニカム構造体とした。

しかし、表面粗さ R_z が $100\mu\text{m}$ より大きいものだと、孔径が細くて非常に深い凹部（谷）、孔径が細くて非常に高い凸部（山）の、少なくとも2種の細孔が存在するものになる。その結果、凹部（谷）の奥深くにまで、パティキュレートが薄く均一に蓄積されれば、第1発明に述べたことと同様に、反応性が向上すると考えられる。しかし、パティキュレートの粒子径が通常 $20\sim 700\text{nm}$ であっても、凝集することで、 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 程度の2次粒子となっていることが多く、このことから薄く均一に捕集すること自体が困難となり、凹部（谷）の途中で、パティキュレートの凝集した2次粒子が、凹部を塞ぐように充填吸着され、表面粗さを小さくする。そのため、表面粗さを規定した本発明の意義が失われ、従来技術のように、圧力損失が高くなり、反応性が悪くなると考えられる。

また、本発明においては、隔壁表面に触媒コート層を形成する場合、細孔分布が小さく抑えられている上に、前記表面粗さ R_z が $100\mu\text{m}$ より大きいものになると、フィルタの細孔の奥深くまで、触媒コート層が形成されず、コーティングが生じてしまい、結果的に、反応性の悪いものになってしまう。

なお、本発明にかかるセラミックハニカム構造体は、多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミック部材を含んで構成されているが、上記多孔質セラミック部材は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されることにより構成されていてもよく（以下、「集合体型ハニカムフィルタ」という）、全体が一体として形成されたセラミック部材から構成されていてもよい（以下、「一体型ハニカムフィルタ」という）。

上記集合体型ハニカムフィルタの場合、壁部は、多孔質セラミック部材の貫通

孔を隔てる隔壁と、多孔質セラミック部材の外壁及び多孔質セラミック部材間の接着材層として機能しているシール材層とから構成されており、上記一体型ハニカムフィルタの場合、一種類の隔壁のみにより構成されている。

5 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のセラミックハニカム構造体をハニカムフィルタに適用した一例を模式的に示した斜視図である。

第2図(a)は、第1図に示したハニカムフィルタを構成する多孔質セラミック部材(ユニット)の一例を模式的に示した斜視図であり、第2図(b)は、多孔質セラミック部材のA-A線断面図である。

第3図(a)は、本発明のセラミックハニカム構造体をハニカムフィルタの別の形態に適用した一例を模式的に示した斜視図であり、第3図(b)は、第3図(a)に示したフィルタのB-B線断面図である。

第4図は、本発明のハニカムフィルタの隔壁表面の粗さを説明する図である。

第5図は、実施例1に係るフィルタにおける細孔分布割合と圧力損失との関係を示すグラフである。

第6図は、実施例1に係るフィルタにおける細孔分布割合と捕集効率との関係を示すグラフである。

第7図は、実施例1に係るフィルタにおける表面粗さと捕集効率との関係を示すグラフである。

第8図は、実施例1に係るフィルタにおける表面粗さと再生率との関係を示すグラフである。

第9図は、実施例1に係るフィルタにおける表面粗さと捕集効率との関係を示すグラフである。

第10図は、実施例1に係るフィルタにおける表面粗さと再生率との関係を示すグラフである。

第11図は、実施例2に係るフィルタにおける細孔分布割合と圧力損失との関

係を示すグラフである。

第 1 2 図は、実施例 2 に係るフィルタにおける細孔分布割合と捕集効率との関係を示すグラフである。

5 第 1 3 図は、実施例 2 に係るフィルタにおける表面粗さと捕集効率との関係を示すグラフである。

第 1 4 図は、実施例 2 に係るフィルタにおける表面粗さと再生率との関係を示すグラフである。

第 1 5 図は、実施例 2 に係るフィルタにおける表面粗さと捕集効率との関係を示すグラフである

10 第 1 6 図は、実施例 2 に係るフィルタにおける表面粗さと再生率との関係を示すグラフである。

第 1 7 図は、実施例 3 に係るフィルタにおける細孔分布割合と圧力損失との関係を示すグラフである。

15 第 1 8 図は、実施例 3 に係るフィルタにおける細孔分布割合と捕集効率との関係を示すグラフである。

第 1 9 図は、実施例 3 に係るフィルタにおける表面粗さと捕集効率との関係を示すグラフである。

第 2 0 図は、実施例 3 に係るフィルタにおける表面粗さと再生率との関係を示すグラフである。

20 第 2 1 図は、実施例 3 に係るフィルタにおける表面粗さと捕集効率との関係を示すグラフである

第 2 2 図は、実施例 3 に係るフィルタにおける表面粗さと再生率との関係を示すグラフである。

25 発明を実施するための最良の形態

図 1 は、本発明のハニカム構造体の一例である集合体型ハニカムフィルタの具体例を模式的に示した斜視図であり、図 2 (a) は、図 1 に示したハニカムフィ

ルタを構成する多孔質セラミック部材の一例を模式的に示した斜視図であり、（
b）は、多孔質セラミック部材のA-A線断面図である。

図1及び図2に示したように、本発明のセラミックハニカム構造体（以下、「
ハニカムフィルタ」という）20は、多孔質セラミック部材30がシール材層2
3を介して複数個結束されてセラミックブロック25を構成し、このセラミック
ブロック25の周囲には、排気ガスの漏れを防止するためのシール材層24が形
成されているものである。

また、この多孔質セラミック部材30は、その長手方向に多数の貫通孔31が
並設されており、排気ガス入口側又は出口側の端部のいずれかが封止材32によ
り封止され、これらの貫通孔31同士を隔てる隔壁33がフィルタとして機能す
るようになっている。

このような構成のハニカムフィルタ20がディーゼルエンジン等の内燃機関の
排気通路にフィルタとして設置され、内燃機関より排出された排気ガスのパティ
キュレートは、このハニカムフィルタ20を通過する際に隔壁23により補足さ
れ、排気ガスが浄化される（ウォールフロータイプ）。

図1に示したハニカムフィルタ20では、形状は円柱状であるが、本発明のハ
ニカム構造体は、円柱状に限定されることはなく、例えば、楕円柱状や、三角、四
角、六角等の角柱状等であってもよい。

本発明にかかるハニカム構造体において、多孔質セラミック部材の材料として
は、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化
物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化
タングステン等の炭化物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コージュライト、
ムライト等の酸化物セラミック等が用いられるが、これらのなかでは、耐熱性が
大きく、機械的特性に優れ、かつ、熱伝導率も大きい炭化珪素が望ましい。

さらに、上記セラミックとしては、金属珪素を配合した珪素含有セラミック、
珪素や珪酸塩化合物で結合されたセラミックなども用いることができる。

また、本発明における「炭化珪素質セラミック」とは、炭化珪素を主成分とす

るセラミックであって、炭化珪素のみで構成されるものだけではなく、炭化珪素を金属や結晶質、非晶質の化合物で結合させた構成のものも含まれる。

上記多孔質セラミック部材は、その気孔率（細孔率）が20～80％程度のものであることが望ましく、50～70％がより望ましい範囲である。その理由は、
5 気孔率が20％未満であると、ハニカムフィルタがすぐに目詰まりを起こすことがあり、一方、気孔率が80％を超えると、多孔質セラミック部材の強度が低下して容易に破壊されるためである。触媒付与時には、圧力損失の上昇が激しくなるので、50～70％にすることが望ましい。

上記気孔率は、水銀圧入法、アルキメデス法及び走査型電子顕微鏡（SEM）
10 による測定等、従来公知の方法により測定することができる。

上記多孔質セラミック部材の平均細孔径（直径）は、5～100 μ mであることが望ましい。その理由は、平均細孔径が5 μ m未満だと、パーティキュレートが容易に目詰まりを起こすことがあり、一方、平均細孔径が100 μ mを超えると、パーティキュレートが細孔を通り抜けてしまい、該パーティキュレートを捕集するこ
15 とができず、フィルタとして機能することができないためである。

このような多孔質セラミック部材を製造する際に使用するセラミックの粒径としては、特に限定されないが、後の焼成工程で収縮が少ないものが望ましく、例えば、0.3～50 μ m程度の平均粒径を有する粉末100重量部と、0.1～1.0 μ m程度の平均粒径を有する粉末5～65重量部とを組み合わせたものが
20 望ましい。上記粒径のセラミック粉末を上記配合で混合することで、多孔質セラミック部材を製造することができるからである。

本発明において、ハニカム構造体はパーティキュレートを捕集するために、両端部を封止された構造となっている。また、封止材は、多孔質セラミックからなるものであることが望ましい。

25 本発明にかかるハニカムフィルタにおいて、上記封止材は、上記多孔質セラミック部材と同じ多孔質セラミックを用いることが好ましい。それは、両者の接着強度を高くすることができるとともに、封止材の気孔率を上記した多孔質セラミ

ック部材と同様に調整することで、上記多孔質セラミック部材の熱膨張率と封止材の熱膨張率との整合を図ることができ、製造時や使用時の熱応力によって封止材と隔壁との間に隙間が生じたり、封止材や封止材に接触する部分の隔壁にクラックが発生したりすることを防止することができるからである。

- 5 上記封止材が多孔質セラミックからなる場合、その材料としては、例えば、上述した多孔質セラミック部材を構成するセラミック材料と同様の材料を用いることができる。

この封止材は、セラミック粉体をスラリー状にしたものを充填することによって形成することもできるし、一旦製作した封止片を接合して封止材とすることも

- 10 可能である。

本発明のフィルタにおいて、シール材層 2 3 は、多孔質セラミック部材 2 0 相互間、そしてシール材層 2 4 は、セラミックブロック 2 5 の外周に形成される。多孔質セラミック部材 3 0 間に形成されたシール材層 2 3 は、複数の多孔質セラミック部材 3 0 同士を結束する接着剤として機能し、一方、セラミックブロック 15 1 5 の外周に形成されたシール材層 2 4 は、本発明によるフィルタ 2 0 を内燃機関の排気通路に設置した際、セラミックブロック 2 5 の外周から排気ガスが漏れ出すことを防止するための封止材として機能する。

上記シール材層を構成する材料としては、例えば、無機バインダ、有機バインダ、無機繊維及び／または無機粒子からなるもの等が用いられる。

- 20 上述した通り、本発明のフィルタにおいて、シール材層は、多孔質セラミック部材の相互間、またはセラミックブロックの外周に形成されているが、これらのシール材層は、同じ材料からなるものであってもよく、異なる材料からなるものであってもよい。さらに、上記シール材層が同じ材料からなるものである場合、その材料の配合比は同じものであってもよく、異なるものであってもよい。

- 25 上記無機バインダとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等が用いられる。これらは、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。上記無機バインダのなかでは、シリカゾルが望ましい。

上記有機バインダとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が用いられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記有機バインダのなかでは、カルボキシメチルセルロースが望ましい。

- 5 上記無機繊維としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミックファイバー等が用いられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機繊維のなかでは、シリカーアルミナファイバが望ましい。

- 10 上記無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等が用いられ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末又はウイスキー等が用いられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。

- 15 上記シール材層23は、緻密体からなるものであってもよく、その内部への排気ガスの流入が可能なように、多孔質体であってもよいが、シール材層24は、緻密体からなるものであることが望ましい。シール材層24は、フィルタ20を内燃機関の排気通路に設置した際、セラミックブロック25の外周から排気ガスが漏れ出すことを防止する目的で形成されているからである。

- 20 図3(a)は、本発明にかかるハニカムフィルタの一例である一体型フィルタの具体例を模式的に示した斜視図であり、同図(b)は、そのB-B線断面図である。

図3(a)に示したように、ハニカムフィルタ10は、多数の貫通孔11が壁部13を隔てて長手方向に並設された柱状の多孔質セラミックブロック15を含んで構成されている。

- 25 また、この柱状の多孔質セラミックブロック15は、その長手方向に多数の貫通孔11が並設されており、排気ガス入口側又は出口側の端部のいずれかが充填材12により封止され、これらの貫通孔11同士を隔てる隔壁13がフィルタとして機能するようになっている。

このハニカムフィルタ 10 では、多孔質セラミックブロック 15 が焼結により製造された一体構造のものである他は、前記フィルタ 20 と同様に構成されており、流入した排気ガスは、貫通孔同士を隔てる壁部 13 を通過した後、流出するようになっている。

- 5 本発明にかかるハニカムフィルタ 10 において、柱状の多孔質セラミックブロック 15 の気孔率（細孔率）は、20～80%であることが望ましく、50～70%の範囲が更に望ましい。その理由は、多孔質セラミックブロック 15 の気孔率が 20%未満であると、フィルタ 10 がすぐに目詰まりを起こすことがあり、一方、多孔質セラミックブロック 15 の気孔率が 80%を超えると、フィルタ 10 の強度が低下して容易に破壊されることがあるためである。とくに、触媒付与時
- 10 時には、圧力損失の上昇が激しくなるので、50～70%にすることが望ましい。

上記多孔質セラミックブロック 15 の大きさとしては、特に限定はなく、使用する内燃機関の排気通路の大きさ等を考慮して決定する。また、その形状としては、柱状であれば特に限定されず、例えば、円柱状、楕円柱状、角柱状等の形状

15 とすることができるが、通常、図 3 に示したように、円柱状のものがよく用いられる。

多孔質セラミックブロック 15 を構成する多孔質セラミックとしては、例えば、コーゼライト、アルミナ、シリカ、ムライト等の酸化物セラミック、炭化ケイ素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック、及び、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミックが用いられるが、通常、コーゼライト等の酸化物セラミックが使用される。安価に製造することができるとともに、比較的熱膨張係数が小さく、使用中に酸化されることがないからである。

20

多孔質セラミックブロック 15 の平均細孔径は、5～100 μm 程度であることが望ましい。その理由は、平均細孔径が 5 μm 未満だと、パーティキュレートが容易に目詰まりを起こすことがあり、一方、平均細孔径が 100 μm を超えると、パーティキュレートが細孔を通り抜けてしまい、該パーティキュレートを捕集するこ

25

とができず、フィルタとして機能することができないためである。

このようなハニカムフィルタ 10 における封止材は、多孔質セラミックからなるものであることが望ましい。封止材を多孔質セラミックブロック 15 と同じ多孔質セラミックとすることで、両者の接着強度を高くすることができるとともに、

5 封止材の気孔率が上述した条件を満たすように調整することで、多孔質セラミックブロック 15 の熱膨張率と封止材の熱膨張率との整合を図ることができ、製造時や使用時の熱応力によって封止材と壁部 13 との間に隙間が生じたり、封止材や封止材に接触する部分の壁部 13 にクラックが発生したりすることを防止することができる。

- 10 上記封止材が多孔質セラミックからなる場合、その材料としては、特に限定されないが、例えば、上述した多孔質セラミックブロック 15 を構成するセラミック材料と同様の材料を挙げることができる。なお、封止材は、セラミック粉体をスラリー状にしたものを充填することによって形成することもできるし、一旦製作した封止片を接合して封止材とすることも可能である。

- 15 図 1 および図 3 に示したような構成からなる本発明にかかるハニカムフィルタにおいて、貫通孔の長手方向に垂直な断面（以下、単に断面という）の形状は、多角形であることが望ましい。

本発明において、この貫通孔は断面を 4 角形、5 角形、8 角形等の多角形あるいは台形としてもよく、また、種々の多角形を混在させたものであってもよい。

- 20 A. 次に、本発明にかかるハニカムフィルタの製造方法の一例について説明する。

- a. 本発明にかかるハニカムフィルタが、図 3 に示したような、その全体が一の焼結体から構成された一体型フィルタである場合、まず、上述したようなセラミックを主成分とする原料ペーストを用いて押出成形を行い、図 3 に示したフィ
- 25 ルタ 10 と略同形状のセラミック成形体を作製する。

上記押出成形では、押出成形機の先端部分に設けられ、多数の細孔が形成された金属製のダイスから上記原料ペーストを連続的に押し出し、所定の長さに切断

5 することで、セラミック成形体を作製する。このハニカム成形体の製造に当っては、上記ダイスの成形細孔や、スリット等の壁面に研磨処理等を行なうことによって、この成形体の表面粗度を $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下に調整する。その理由は、上記ダイスの成形細孔、およびスリットの壁面は、押出成形において原料ペーストが直接接5 触する部分であり、その壁面の表面粗度が大きいと、作製するセラミック成形体の貫通孔にある隔壁表面の表面粗度が大きなものとなり、後工程を経て製造するハニカムフィルタの貫通孔にある隔壁表面の表面粗度を調整することが難しくなる。

10 本発明においては、さらに、隔壁表面の凹凸の形状は、造孔作用をもつ造孔材のアスペクト比を調整することによって、調整することが望ましい。

15 なお、隔壁表面の凹凸の形状は、上記原料ペーストの粘度、各材料の粒径、配合比等を調整することによっても調整が可能である。上記原料ペーストは、製造後の多孔質セラミックブロックの気孔率が $20\sim 80\%$ となるようなものであれば特に限定されず、例えば、上述したようなセラミックからなる粉末にバインダ及び分散媒液を加えたものを用いることができる。

上記バインダとしては、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を用いることができる。このバインダの配合量は、通常、セラミック粉末 100 重量部に対して、 $1\sim 10$ 重量部程度が望ましい。

20 上記分散媒液としては、例えば、ベンゼン等の有機溶媒；メタノール等のアルコール、水等を用いることができる。この分散媒液は、原料ペーストの粘度が一定範囲内となるように、適量配合される。

上記セラミック粉末、バインダおよび分散媒液は、アトライター等で混合され、ニーダー等で十分に混練した後、押出成形して上記セラミック成形体を作製する。

25 また、上記原料ペーストには、必要に応じて成形助剤を添加してもよい。

上記成形助剤としては、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等が用いられる。この原料ペーストには、必要に応じて酸

化物系セラミックを成分とする微小中空球体であるバルーンや、球状アクリル粒子、グラファイト等の造孔剤を添加してもよい。

上記バルーンとしては、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン（FAバルーン）及びムライトバルーン

5 ン等が用いられる。これらのなかでは、フライアッシュバルーンが望ましい。

b. 次に、上記セラミック成形体は、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機及び凍結乾燥機等を用いて乾燥させた後、所定の貫通孔に封止材となる封止材ペーストを充填し、上記貫通孔に目封じする封口処理を施す。上記封止材ペーストとしては、後工程を経て製造される封止材の気孔率

10 率が20～80%となるようなものであれば特に限定されず、例えば、上記原料ペーストと同様のものを用いることができるが、上記原料ペーストで用いたセラミック粉末に潤滑剤、溶剤、分散剤及びバインダを添加したものであることが望ましい。上記封口処理の途中で封止材ペースト中のセラミック粒子が沈降することを防止することができるからである。

15 c. 次に、上記封止材ペーストが充填された乾燥セラミック成形体に、所定の条件で脱脂、焼成を行うことにより、多孔質セラミックからなり、その全体が一の焼結体から構成されたフィルタを製造する。

本発明では、表面粗さを大きくするために、上記乾燥セラミック成形体の脱脂及び焼成の条件を調整する。そのためには、上記の脱脂焼成時において、セラミック部材から、造孔材、成形助剤等が揮発し、細孔を生じさせることもあるが、

20 その際貫通孔内に、十分な、雰囲気ガスを通過させることが必要である。

B. さて、本発明にかかるハニカムフィルタが、図1に示したような、多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されて構成された集合体型フィルタの製造方法の一例について説明する。

25 a. 上述したセラミックを主成分とする原料ペーストを押出成形によって、図2に示した多孔質セラミック部材30のような形状の生成形体に作製する。上記原料ペーストは、上述した集合体型ハニカムフィルタにおいて説明した原料ペー

ストと同様のものを挙げることができる。

b. 次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機等を用いて乾燥させて乾燥体とした後、該乾燥体の所定の貫通孔に封止材となる封止材ペーストを充填し、上記貫通孔を目封じする封口処理を施す。上記封止材ペーストは、上述した一体型フ

5 フィルタにおいて説明した封止材ペーストと同様のものを用いることができ、上記封口処理は、封止材ペーストを充填する対象が異なるほかは、上述した一体型フ

10 イルタの場合と同様の方法で行うことができる。

c. 次に、上記封口処理を経た乾燥体を、所定の条件下で脱脂および焼成することによって、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミ

10 ック部材を製造することができる。このときも、上述した一体型フィルタの場合と同様の方法を用いることができる。

d. 次に、シール材層 2 3 となるシール材ペーストを均一な厚さで塗布して、順次、他の多孔質セラミック部材 3 0 を積層する工程を繰り返し、所定の大きさの角柱状の多孔質セラミック部材 3 0 の積層体を作製する。上記シール材ペース

15 トを構成する材料としては、上述した本発明のフィルタにおいて説明した通りであるので、ここではその説明を省略する。

e. 次に、この多孔質セラミック部材 3 0 の積層体を加熱してシール材ペースト層を乾燥、固化させてシール材層 2 4 とし、その後、例えば、ダイヤモンドカッター等を用いて、その外周部を図 1 に示したような形状に切削することで、セ

20 ラミックブロック 2 5 を作製する。

そして、セラミックブロック 2 5 の外周に上記シール材ペーストを用いてシール材層 2 3 を形成することで、多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されて構成されたフィルタを製造することができる。

一般に、上述したように製造したハニカムフィルタ 1 0 は、ディーゼルエンジン

25 の排気系に装着して一定期間使用すると、該ハニカムフィルタ 1 0 の壁部（隔壁）には、大量のパティキュレートが堆積し、圧力損失が大きくなるため、再生処理が行われる。

この再生処理では、加熱手段を用いて加熱されたガスを該ハニカムフィルタ 10 の貫通孔 11 の内部へ流入させることで、該ハニカムフィルタ 10 を加熱し、壁部（隔壁）に堆積したパティキュレート（パーティキュレート）を燃焼除去させるのである。また、ポストインジェクション方式を用いてパティキュレートを燃焼除去してもよい。

- 5 本発明にかかるハニカム構造体は、パティキュレートの燃焼を増進させ、あるいは排気ガス中の CO、HC 及び NO_x 等を浄化するため、隔壁表面に触媒を担持させてもよい。このように、ハニカム構造体の隔壁表面に触媒を担持させることで、本発明のハニカムフィルタは、排気ガス中のパティキュレートを捕集するフィルタとして機能するとともに、排気ガスに含有される上記 CO、HC 及び NO_x 等を浄化するための触媒担持体として機能することになる。

- 10 上記触媒としては、排気ガス中の CO、HC 及び NO_x 等を浄化することが出来る触媒であれば特に限定されず、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属が用いられる。また、貴金属に加えて、アルカリ金属（元素周期表 1 族）、アルカリ土類金属（元素周期表 2 族）、希土類元素（元素周期表 3 族）、遷移金属元素等を加えてもよい。

- 15 本発明において、ハニカム構造体の隔壁表面に触媒を担持させている部分、即ち、触媒コート層は、セラミック部材の隔壁を構成している各セラミック粒子の表面に形成された層であって、少なくとも、上記貴金属等からなる触媒が用いられるが、高比表面積をもつアルミナ、ジルコニア、チタニア、シリカからなるサポート材層を介して担持するようにしてもよい。

以下、触媒コート層として、触媒として白金、サポート材層としてアルミナを用いた例を説明する。

- 25 まず、サポート材のアルミナ粉末を粉砕機等で微細に粉砕し、これを溶剤と攪拌し混合することで、溶液を製作する。具体的には、まず、γ-アルミナ等の酸化物の粉末をゾルゲル法等によって製作する。このとき、触媒のコート層として用いるためにできるだけ高い比表面積を有したものであることがよく、望ましくは 250 m²/g 以上の高い比表面積値を有するものを選択することが望ましい。

比表面積が高いことから γ -アルミナを選択することが望ましい。これらの粉末に、水和アルミナ、アルミナゾル、シリカゾルのような、無機質のバインダを加えたり、純水、水、アルコール、ジオール、多価アルコール、エチレングリコール、エチレンオキシド、トリエタノールアミン、キシレンなどの溶媒を、5～20 wt %程度加え、500 nm以下程度になるまで粉砕して攪拌する。

より細かく粉砕すると、隔壁の表層にコートされた従来技術のウォッシュコートによる触媒コート層とは異なり、セラミック部材の隔壁粒子上に均一にアルミナ膜を形成することができるようになる。

次に、上記（金属）酸化物の粉末入り溶液を、含浸する。これを、110～200℃で2時間程度の加熱を行って乾燥させた後、本焼成を行なう。好ましい本焼成の温度は500～1000℃で、1～20時間の処理を行う。この温度が500℃より低いと結晶化が進まないからであり、一方、1000℃よりも高いと、結晶が進行しすぎて、表面積が低下する傾向にあるからである。また、これらの工程前後の重量を測定することで、担持量を計算することができる。

15 なお、アルミナ含浸を行う前に、セラミック部材の隔壁において、各々の粒子表面に濡れ性を向上させる処理を行なうことが望ましい。例えば、HF溶液によって、炭化珪素粒子表面を改質させると、触媒溶液との濡れ性が変更されることになり、触媒コート層を形成した後の隔壁表面粗さが大きいものとなる。

20 次に、白金の担持を行なう。白金が入った溶液をセラミック部材の吸水分のみ、ピペットで滴下したのち、110℃で2時間乾燥し、窒素雰囲気下で、500～1000℃で乾燥して、金属化をはかることができる。

本発明の触媒担持ハニカムフィルタの用途は特に限定されないが、車両の排気ガス浄化装置に用いると好適である。

25 以下、本発明について、3つの実施例を挙げてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

（実施例1）

この実施例1は、細孔径、細孔径分布および表面粗さを変化させた、炭化珪素

からなるセラミック部材のサンプル群 A1~A7、…、E1~E7 を作製し、セラミック部材の表面に白金含有アルミナコート層を形成した時の作用効果を確認するために行なったものである。これらの各サンプルの製造条件を表 1 に示す。

この実施例 1 にかかるセラミック部材は、以下の(1)~(5)の工程を経て製造された。

- (1) まず、原料として、比較的大きい平均粒子径の原料（炭化珪素）粉末（これを、「粉体 A」とする）と、比較的小さい平均粒子径の原料（炭化珪素）粉末（これを、「粉体 B」とする）とを混合した。
- (2) そして、目的の細孔径分布のセラミック部材を作製するために、様々な形状のアクリル樹脂粒子（密度 1.1 g/cm^3 ）（これを、「粉体 C」とする）を、粉体 A と粉体 B とを混合した原料粉末（炭化珪素原料粉末）に対して所定の割合（vol%）で混合した。
- (3) 次に、成形助剤としてのメチルセルロースを、炭化珪素原料粉末に対して所定の割合（wt%）で混合し、その後、有機溶媒及び水からなる分散溶媒を加えて全ての原料を混練した。
- (4) そして、目的のハニカム形状となるように、金型のスリットの表面粗さを変えた金型を用いて押出し成形し、多数の貫通孔を有するハニカム成形体とし、前記貫通孔のいずれか一方の端部を市松模様封止したハニカム成形体を得た。
- (5) 最後に、その成形体を 150°C で乾燥し、 500°C で脱脂した後、不活性ガス雰囲気下で、表 1 に示した流量を前記貫通孔に流しながら、焼成することによって、隔壁の厚さが $300 \mu\text{m}$ 、大きさが $34.3 \text{ mm} \times 34.3 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 、セル密度が 300 セル/in^2 で、表面粗さがそれぞれ異なる、炭化珪素質焼結体からなるハニカム形状のセラミック部材のサンプル群 A1~A7、B1~B7、…、E1~E7 を得た。

上記(1)~(5)の工程によって製造された各サンプルについて、それらの平均細孔径を水銀圧入法（JIS R 1655：2003 に準じる）によって測定した。

具体的には、セラミック部材の各サンプルを、 0.8 mm 程度の立方体に切断し、

イオン交換水で超音波洗浄した後、十分に乾燥した。

このような切断された各サンプルを、島津製作所製、マイクロメリティックス自動ポロシメータ オートポアⅢ 9405 を用いて測定した。その測定範囲は、
0.2 ~ 500 μm とし、このとき、100 μm ~ 500 μm の範囲では、0.1 psia の圧力毎に測定し、0.2 μm ~ 100 μm の範囲では、0.25 psia の圧力毎に測定した。

なお、平均細孔径（直径）は、 $4 \times S$ （積分細孔面積）/ V （積分細孔容積）として計算される。平均細孔径から 0.9 ~ 1.1 倍の細孔径を計算し、その細孔径範囲の割合を、測定データから算出した細孔径分布から計算することで、本発
10 明における全細孔径分布と平均細孔径から 0.9 ~ 1.1 倍の細孔径の割合を計算することが可能になる。

次に、各サンプルを、貫通孔に平行となるように切断し、それぞれのフィルタの中央部にある隔壁の表面粗さ（最大高さ粗さ R_z で示される）の値を、表面粗さ測定機（東京精密社製 サーフコム 920A）で測定し、その測定結果を表 1 に
15 示した。

実施例 1 における各サンプル群 A、B、・・・E のうち、代表例として、壁厚が 300 μm であるサンプル群 C に属する各サンプル C1 ~ C7（最大高さ粗さ $R_z = 50 \mu\text{m}$ ）について、それらの壁厚を 400 μm および 200 μm に変えたサンプル C1' ~ C7' および C1'' ~ C7'' を更に作製し、これらの壁厚の異なる各サンプルを
20 フィルタとして用いて、ガスを断面流速 5 m/s で流し、その初期圧力損失を測定した。その結果を図 5 に示した。

図 5 に示す結果から、細孔分布が密でありすぎると、初期圧力損失が高くなり、また、細孔分布が粗である場合も同様に初期圧力損失が高くなる。壁の厚さが、200 μm の場合には、細孔分布が 80 ~ 90 % のときが最も圧力損失が小さく、
25 同様に、壁厚が 300 μm の場合には、細孔分布が 75 ~ 85 %、壁厚が 400 μm の場合には、細孔分布が 70 ~ 80 % のとき最も圧力損失が低いものとなった。

次に、上記 C1~C7、C1' ~C7' および C1'' ~C7'' の各サンプルをそれぞれ 16 本ずつ用意し、各サンプル同士をシール材ペーストを用いて結束させた後、ダイヤモンドカッタにより切断して円柱状のセラミックブロックとし、さらに、他のシール材ペーストを用いて、セラミックブロックの外周部にシール材ペースト層を形成することによって、排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

具体的な製造工程は、以下のとおりである。

まず、繊維長 0.2 mm のアルミナファイバー 30 重量%、平均粒径 0.6 μ m の炭化珪素粒子 21 重量%、シリカゾル 16 重量%、カルボキシメチルセルロース 5.6 重量%、及び、水 28.4 重量%を含む耐熱性のシール材ペーストを用いて、上記ハニカム形状のセラミック部材（サンプル）を結束させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することによって、直径が 14.4 mm で、気孔率が 55%、平均細孔径が 10 μ m の円柱形状のセラミックブロックを作製した。

このとき、上記セラミック部材（サンプル）を結束するシール材層の厚さが、1.0 mm となるように調整した。

次に、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー（ショット含有率：3%、繊維長：0.1~100 mm）23.3 重量%、無機粒子として平均粒径 0.3 μ m の炭化珪素粉末 30.2 重量%、無機バインダとしてシリカゾル（ゾル中の SiO₂ の含有率：30 重量%）7 重量%、有機バインダとしてカルボキシメチルセルロース 0.5 重量%及び水 39 重量%を混合、混練してシール材ペーストを調整した。

次に、調整したシール材ペーストを用いて、上記セラミックブロックの外周部に厚さ 1.0 mm のシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層を 120℃で乾燥して、円柱形状の排気ガス浄化用ハニカムフィルタを製造した。

上記工程により製造したそれぞれのハニカムフィルタを設置し、排気量が 3000 cc のディーゼルエンジンを回転数 3000 rpm、トルク 40 Nm で駆動させた状態で、そのエンジンから排出された排気ガスを、フィルタに 3 分間流入さ

せ、その前後のパティキュレートの捕集量を測定すること（フィルタ有り無しの場合の捕集量の差）により、捕集効率を測定した。その結果を図6に示す。この図に示すように、壁厚が厚いと、細孔分布が粗であつてもある程度の捕集量が、確保されることがわかった。

- 5 次いで、各サンプル群A～Eに属する7種類のサンプルから、細孔分布割合が85%、80%、75%であるようなサンプル（A3～A5、B3～B5、C3～C5、D3～D5、E3～E5）を抽出し、その抽出されたサンプルのうちで、細孔分布割合が85%であるようなサンプル（A3、B3、C3、D3、E3）については、その壁厚を400 μ mに変えたサンプル（A3'、B3'、C3'、D3'、E3'）を作製し、また、細孔分布割合が75%であるようなサンプル（A5、B5、C5、D5、E5）については、その壁厚を200 μ mに変えたサンプル（A5''、B5''、C5''、D5''、E5''）を作製した。

- 15 これらのサンプル群（A3'、A4、A5''）、（B3'、B4、B5''）、（C3'、C4、C5''）、（D3'、D4、D5''）、（E3'、E4、E5''）の各サンプルについて、パティキュレート（すす）の捕集時の圧力損失を測定した。6g/Lの捕集後のデータを図7に示した。

- 同様に、排温を800℃に加熱して再生実験を行ない、その実験結果を図8に示す。この図に示すように、表面粗さRzが小さすぎたり、大きすぎたりすると、圧力損失が高く再生率が低くなることがわかった。それらの各サンプルを切断して観察したところ、表面粗さが細かいとパティキュレートの凝集がみられ、一方、表面粗さが大きすぎても、パティキュレートが残っていた。これは、排気ガスの乱流度合いによると考えられる。

- 次に、上記サンプル群（A3'、A4、A5''）、（B3'、B4、B5''）、（C3'、C4、C5''）、（D3'、D4、D5''）、（E3'、E4、E5''）の各サンプルについて、0.1%のHF溶液に1分間浸漬した後、60g/Lのアルミナコート層を形成し、そのアルミナコート層に2g/Lの白金（Pt）触媒を担持させて、その触媒担持後のアルミナコート層の表面の粗さにも差を設けたサンプルとし、それらのサンプルについて、アルミナコート後の表面粗さと、初期の圧力損失とを測定した。その

測定結果を図 9 に示す。この図に示すように、表面粗さが高くても、また低くても圧力損失が高い傾向がみられた。

次に、上記触媒コート層を設けた各サンプルについて、6 g/L 捕集後の再生実験を行なった。その結果を図 10 に示す。この図に示すように、表面粗さが大きいものと小さいものとは、再生率が低く、結果的に燃え残りが生じていた。なお、表面改質を行なわないものは、表面粗さ R_z が 10 μm 以下であった。

以上説明したように、実施例 1 によれば、セラミック部材に 60 g/L の触媒を担持してなるアルミナコート層を形成したセラミック構造体では、ススを捕集した場合、表面粗さ R_z が 10 μm 以上であると、10 g/L のすす捕集の再生効率が低いことがわかった。

また、表面粗さ R_z が 100 μm 以上だと、10 g/L のスス捕集の再生効率が低くなることもわかった。

15

20

25

(表 1)

	粉体A		粉体B		粉体C		成形 助剤	分散 媒液	焼成 温度	焼成 時間	金型粗さ (Ra)	流入量 m/s	平均細孔径 μm	細孔分布 割合	表面粗さ (Rz)
	炭化珪素 粒徑	炭化珪素 wt%	炭化珪素 粒徑	炭化珪素 wt%	アクリル 75 μm 外比vol%	アクリル 75 μm 外比vol%									
サンプルA1	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	1	3	10	18	2200	6	5	10	95	8
サンプルA2	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	1.5	3	10	18	2200	6	5	10	90	8
サンプルA3	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	2	3	10	18	2200	6	5	10	85	8
サンプルA4	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	2.5	3	10	18	2200	6	5	10	80	8
サンプルA5	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	3	3	10	18	2200	6	5	10	75	8
サンプルA6	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	3.5	3	10	18	2200	6	5	10	70	8
サンプルA7	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	4	3	10	18	2200	6	5	10	65	8
サンプルB1	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	1	3	10	18	2200	6	7	10	95	10
サンプルB2	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	1.5	3	10	18	2200	6	7	10	90	10
サンプルB3	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	2	3	10	18	2200	6	7	10	85	10
サンプルB4	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	2.5	3	10	18	2200	6	7	10	80	10
サンプルB5	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	3	3	10	18	2200	6	7	10	75	10
サンプルB6	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	3.5	3	10	18	2200	6	7	10	70	10
サンプルB7	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	4	3	10	18	2200	6	7	10	65	10
サンプルC1	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	1	3	10	18	2200	6	9	10	95	50
サンプルC2	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	1.5	3	10	18	2200	6	9	10	90	50
サンプルC3	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	2	3	10	18	2200	6	9	10	85	50
サンプルC4	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	2.5	3	10	18	2200	6	9	10	80	50
サンプルC5	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	3	3	10	18	2200	6	9	10	75	50
サンプルC6	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	3.5	3	10	18	2200	6	9	10	70	50
サンプルC7	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	4	3	10	18	2200	6	9	10	65	50
サンプルD1	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	1	3	10	18	2200	6	100	10	95	100
サンプルD2	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	1.5	3	10	18	2200	6	100	10	90	100
サンプルD3	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	2	3	10	18	2200	6	100	10	85	100
サンプルD4	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	2.5	3	10	18	2200	6	100	10	80	100
サンプルD5	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	3	3	10	18	2200	6	100	10	75	100
サンプルD6	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	3.5	3	10	18	2200	6	100	10	70	100
サンプルD7	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	4	3	10	18	2200	6	100	10	65	100
サンプルE1	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	1	3	10	18	2200	6	100	15	95	110
サンプルE2	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	1.5	3	10	18	2200	6	100	15	90	110
サンプルE3	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	2	3	10	18	2200	6	100	15	85	110
サンプルE4	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	2.5	3	10	18	2200	6	100	15	80	110
サンプルE5	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	3	3	10	18	2200	6	100	15	75	110
サンプルE6	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	3.5	3	10	18	2200	6	100	15	70	110
サンプルE7	10 μm	70	0.3 μm	30	10 μm	4	3	10	18	2200	6	100	15	65	110

(実施例 2)

この実施例 2 は、細孔径、細孔径分布および表面粗さを変化させた、シリコン-炭化珪素複合体からなるセラミック部材のサンプル群 F1~F7、...、J1~J7 を作製し、セラミック部材の表面に白金含有アルミナコート層を形成した時の作用効果を確認するために行なったものである。これらの各サンプルの製造条件を表 2 に示す。

この実施例 2 にかかるセラミック部材は、以下の(1)~(5)の工程を経て製造された。

- (1) まず、原料として、比較的大きい平均粒子径の原料（炭化珪素）粉末（これを、「粉体 A」とする）と、比較的小さい平均粒子径の原料（金属シリコン）粉末（これを、「粉体 B」とする）とを混合した。
- (2) そして、目的の細孔径分布のセラミック部材を作製するために、様々な形状のアクリル粒子（密度 1.1 g/cm^3 ）（これを、「粉体 C」とする）を粉体 A と粉体 B とをあわせた原料粉末に対して所定の割合（vol%）で混合した。
- (3) 次に、成形助剤としてのメチルセルロースを、上記原料粉末に対して所定の割合（wt%）で混合し、さらに、有機溶媒及び水からなる分散溶媒を加えて全ての原料を混練した。
- (4) その後、目的のハニカム形状となるように金型のスリットの表面粗さを変えた金型を用いて押出し成形し、多数の貫通孔を有するハニカム成形体とし、前記貫通孔のいずれか一方の端部を市松模様に封止したハニカム成形体を得た。
- (5) 最後に、その成形体を 150°C で乾燥し、 500°C で脱脂した後、不活性雰囲気下で、表 2 に示した流量を前記貫通孔に流しながら、焼成することによって、隔壁の厚さが $300 \mu\text{m}$ 、大きさが $34.3 \text{ mm} \times 34.3 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 、セル密度が 300 セル/in^2 で、表面粗さがそれぞれ異なる、シリコン-炭化珪素複合体からなるハニカム形状のセラミック部材のサンプル群 F1~F7、G1~G7、...、J1~J7 を得た。

これらの各サンプルについて、実施例 1 と同様に、細孔径分布および表面粗さ

を測定し、その測定結果を表 2 に示した。

実施例 2 における各サンプル群 F、G、・・・J のうち、代表例として、壁厚が 300 μm であるサンプル群 H (最大高さ粗さ $R_z=50\mu\text{m}$) に属する各サンプル H1～H7 について、それらの壁厚を 400 μm および 200 μm に変えたサンプル H1' ～H7' および H1'' ～H7'' を更に作製し、これらの壁厚の異なる各サンプルをフィルタとして用いて、ガスを断面流速 5 m/s で流し、その初期圧力損失を測定した。その結果を図 11 に示した。この図に示すように、細孔分布が密でありすぎると、初期圧力損失が高くなる。また、粗である場合も同様に初期圧力損失が高くなる。壁の厚さが、200 μm の場合には、細孔分布が 80～90% のときが最も圧力損失が小さく、同様に、壁厚が 300 μm の場合には、細孔分布が 75～85%、壁厚が 400 μm の場合には、細孔分布が 70～80% のとき最も圧力損失が低いものとなった。

次に、上記 H1～H7、H1' ～H7' および H1'' ～H7'' の各サンプルを、実施例 1 と同様のシール材を用いて、円柱形状のフィルタ (直径 14.4 mm、気孔率 55%) として設置し、排気量が 3000 cc のディーゼルエンジンを回転数 3000 rpm、トルク 40 Nm で駆動させた状態で、そのエンジンから排出された排気ガスを、フィルタに 3 分間流入させ、その前後のパティキュレートの捕集量を測定すること (フィルタ有り無しの場合の捕集量の差) により、捕集効率を測定した。その測定結果を、図 12 に示す。この図に示すように、壁厚が厚いと、細孔分布が粗であってもある程度の捕集量が、確保されることがわかった。

次いで、各サンプル群 F～J に属する 7 種類のサンプルから、細孔分布割合が 85%、80%、75% であるようなサンプル (F3～F5、G3～G5、H3～H5、I3～I5、J3～J5) を抽出し、その抽出されたサンプルのうちで、細孔分布割合が 85% であるようなサンプル (F3、G3、H3、I3、J3) については、その壁厚を 400 μm に変えたサンプル (F3'、G3'、H3'、I3'、J3') を作製し、また、細孔分布割合が 75% であるようなサンプル (F5、G5、H5、I5、J5) については、その壁厚を 200 μm に変えたサンプル (F5''、G5''、H5''、I5''、J5'') を作製した。

これらのサンプル群 (F3'、F4、F5'')、(G3'、G4、G5'')、(H3'、H4、H5'')、(I3'、I4、I5'')、(J3'、J4、J5'') の各サンプルについて、パティキュレート (すす) の捕集時の圧力損失を測定した。6 g/L の捕集後のデータを図 13 に示した。また、排温を 800℃ に加熱して再生実験を行ない、その結果を図 14 に示した。これらの図に示すように、表面粗さ Rz が小さすぎたり、大きすぎたりすると、圧力損失が高く再生率が低くなることがわかった。これらの各サンプルを切断して観察したところ、表面粗さが細かいとパティキュレートの凝集がみられ、一方に、表面粗さが大きすぎても、パティキュレートが残っていた。これは、排気ガスの乱流度合いによると考えられる。

- 10 次に、上記サンプル群 (F3'、F4、F5'')、(G3'、G4、G5'')、(H3'、H4、H5'')、(I3'、I4、I5'')、(J3'、J4、J5'') の各サンプルを、0.1% の HF 溶液に 1 分間浸漬した後、60 g/L のアルミナコート層を形成し、そのアルミナコート層に 2 g/L の白金 (Pt) 触媒を担持させて、その触媒担持後のアルミナコート層の表面の粗さにも差を設けたサンプルとし、それらの各サンプルについて、アルミナコート後の表面粗さと、初期の圧力損失とを測定した。その測定結果を図 15 に示す。この図に示すように、表面粗さが高くても、また低くても圧力損失が高い傾向がみられた。

- 20 同様に、排温を 800℃ に加熱して 6 g/L 捕集後の再生実験を行ない、その実験結果を図 16 に示した。この図に示すように、表面粗さが大きいものと低いものとは、再生率が低く、結果的に燃え残りが生じていた。なお、表面改質を行なわないものは、表面粗さ Rz が 10 μm 以下であった。

- 25 以上説明したように、実施例 2 によれば、セラミック部材に 60 g/L の触媒を担持してなるアルミナコート層を形成したセラミック構造体では、ススを捕集した場合、表面粗さ Rz が 10 μm 以上であると、10 g/L のすす (煤) を捕集した場合に再生効率が低いことがわかった。

また、表面粗さ Rz が 100 μm 以上だと、10 g/L のススを捕集した場合に再生効率が低くなることもわかった。

(表 2)

	粉体A 炭化珪素 粒径 wt%	粉体B 金属珪素 粒径 wt%	粉体C アクリル アスへ外比 vol%	成形 助剤 wt%	分散 媒液 wt%	焼成 温度 °C	焼成 時間 Hr	金型粗さ (Ra) μm	流入量 m/s	平均細孔径 μm	細孔分布 割合 %	表面粗さ (Rz) μm
サンプルF1	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	1 3 10	10	18 1600	4	5	5	5	10	95	8
サンプルF2	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	1.5 3 10	10	18 1600	4	5	5	5	10	90	8
サンプルF3	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	2 3 10	10	18 1600	4	5	5	5	10	85	8
サンプルF4	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	2.5 3 10	10	18 1600	4	5	5	5	10	80	8
サンプルF5	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	3 3 10	10	18 1600	4	5	5	5	10	75	8
サンプルF6	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	3.5 3 10	10	18 1600	4	5	5	5	10	70	8
サンプルF7	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	4 3 10	10	18 1600	4	5	5	5	10	65	8
サンプルG1	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	1 3 10	10	18 1600	4	10	10	7	10	95	10
サンプルG2	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	1.5 3 10	10	18 1600	4	10	10	7	10	90	10
サンプルG3	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	2 3 10	10	18 1600	4	10	10	7	10	85	10
サンプルG4	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	2.5 3 10	10	18 1600	4	10	10	7	10	80	10
サンプルG5	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	3 3 10	10	18 1600	4	10	10	7	10	75	10
サンプルG6	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	3.5 3 10	10	18 1600	4	10	10	7	10	70	10
サンプルG7	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	4 3 10	10	18 1600	4	10	10	7	10	65	10
サンプルH1	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	1 3 10	10	18 1600	4	50	9	9	10	95	50
サンプルH2	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	1.5 3 10	10	18 1600	4	50	9	9	10	90	50
サンプルH3	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	2 3 10	10	18 1600	4	50	9	9	10	85	50
サンプルH4	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	2.5 3 10	10	18 1600	4	50	9	9	10	80	50
サンプルH5	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	3 3 10	10	18 1600	4	50	9	9	10	75	50
サンプルH6	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	3.5 3 10	10	18 1600	4	50	9	9	10	70	50
サンプルH7	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	4 3 10	10	18 1600	4	50	9	9	10	65	50
サンプルI1	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	1 3 10	10	18 1600	4	100	10	10	10	95	100
サンプルI2	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	1.5 3 10	10	18 1600	4	100	10	10	10	90	100
サンプルI3	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	2 3 10	10	18 1600	4	100	10	10	10	85	100
サンプルI4	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	2.5 3 10	10	18 1600	4	100	10	10	10	80	100
サンプルI5	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	3 3 10	10	18 1600	4	100	10	10	10	75	100
サンプルI6	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	3.5 3 10	10	18 1600	4	100	10	10	10	70	100
サンプルI7	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	4 3 10	10	18 1600	4	100	10	10	10	65	100
サンプルJ1	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	1 3 10	10	18 1600	4	100	15	15	10	95	110
サンプルJ2	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	1.5 3 10	10	18 1600	4	100	15	15	10	90	110
サンプルJ3	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	2 3 10	10	18 1600	4	100	15	15	10	85	110
サンプルJ4	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	2.5 3 10	10	18 1600	4	100	15	15	10	80	110
サンプルJ5	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	3 3 10	10	18 1600	4	100	15	15	10	75	110
サンプルJ6	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	3.5 3 10	10	18 1600	4	100	15	15	10	70	110
サンプルJ7	30 μm 70	1 μm 30 10 μm	4 3 10	10	18 1600	4	100	15	15	10	65	110

(実施例 3)

この実施例 3 は、細孔径、細孔径分布および表面粗さを変化させた、コージェライトからなるセラミック部材のサンプル群 K1~K7、...、01~07 を作製し、セラミック部材の表面に白金含有アルミナコート層を形成した場合の作用効果を確認するために行なった。これらの各サンプルの製造条件の一部を表 3 に示す。

実施例 3 にかかるセラミック部材は、以下の(1)~(5)の工程を経て製造された。

- (1) まず、原料として、タルク（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）45wt%、カオリン（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）15wt%、アルミナ（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）23wt%、シリカ（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）17wt%を混合した。これをコージェライト原料粉末と名づける。
- 10 (2) そして、目的の細孔径分布のセラミック部材を作製するために、様々な形状のアクリル粒子（密度 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ ）（これを、「粉体 C」とする）を、上記コージェライト原料粉末に対して所定の割合で（vol%）で混合した。
- (3) 次に、成形助剤としてのメチルセルロースを、コージェライト原料粉末に対して所定の割合（wt%）で混合し、さらに、有機溶媒及び水からなる分散溶媒を
- 15 加えて全ての原料を混練した。
- (4) その後、目的のハニカム形状となるように金型のスリットの表面粗さを変えた金型を用いて押出し成形し、多数の貫通孔を有するハニカム成形体とし、前記貫通孔のいずれか一方の端部を市松模様封止したハニカム成形体を得た。
- (5) 最後に、その成形体を 150°C で乾燥し、 500°C で脱脂した後、不活性
- 20 ガス雰囲気下で、表 3 に示した流量を前記貫通孔に流しながら、焼成することによって、壁厚が $300\mu\text{m}$ 、大きさが $144\text{mm}\phi\times 150\text{mm}$ 、セル密度が $300\text{セル}/\text{in}^2$ 、気孔率が 55%であり、表面粗さがそれぞれ異なるコージェライトからなるハニカム形状のセラミック部材のサンプル群 K1~K7、L1~L7、...、01~07 を得た。
- 25 これらのサンプル夫々について、実施例 1 と同様に、細孔径分布、表面粗さを測定して表 3 に示した。

実施例 3 における各サンプル群 K、L、...、0 のうち、代表例として、壁厚が 3

00 μm であるサンプル群 M (最大高さ粗さ $R_z=50\mu\text{m}$) に属する各サンプル M1~M7 について、それらの壁厚を 400 μm および 200 μm に変えたサンプル M1' ~M7' および M1'' ~M7'' を更に作製し、これらの壁厚の異なる各サンプルをフィルタとして用いて、ガスを断面流速 5 m/s で流し、その初期圧力損失を測定した。その結果を図 17 に示した。この図に示すように、細孔分布が密でありすぎると、初期圧力損失が高くなる。また、粗である場合も同様に初期圧力損失が高くなる。壁の厚さが、200 μm の場合には、細孔分布が 80~90% のときが最も圧力損失が小さく、同様に、壁厚が 300 μm の場合には、細孔分布が 75~85%、壁厚が 400 μm の場合には、細孔分布が 70~80% のとき最も圧力損失が低いものとなった。

次に、上記 M1~M7、M1' ~M7' および M1'' ~M7'' のサンプルをフィルタとして設置し、上記サンプルをフィルタとして設置し、排気量が 3000 cc のディーゼルエンジンを回転数 3000 rpm、トルク 40 Nm で駆動させた状態で、そのエンジンから排出された排気ガスを、フィルタに 3 分間流入させ、その前後のパティキュレート捕集量を測定すること (フィルタ有り無しの場合の捕集量の差) により、捕集効率を測定した。その結果を図 18 に示す。この図に示すように、壁厚が厚いと、細孔分布が粗であってもある程度の捕集量が、確保されることがわかった。

次いで、各サンプル群 K~O に属する 7 種類のサンプルから、細孔分布割合が 85%、80%、75% であるようなサンプル (K3~K5、L3~L5、M3~M5、N3~N5、O3~O5) を抽出し、その抽出されたサンプルのうちで、細孔分布割合が 85% であるようなサンプル (K3、L3、M3、N3、O3) については、その壁厚を 400 μm に変えたサンプル (K3'、L3'、M3'、N3'、O3') を作製し、また、細孔分布割合が 75% であるようなサンプル (K5、L5、M5、N5、O5) については、その壁厚を 200 μm に変えたサンプル (K5''、L5''、M5''、N5''、O5'') を作製した。

これらのサンプル群 (K3'、K4、K5'')、(L3'、L4、L5'')、(M3'、M4、M5'')、(N3'、N4、N5'')、(O3'、O4、O5'') の各サンプルについて、パティキ

ュレート（すす）の捕集時の圧力損失を測定した。6 g/Lの捕集後のデータを図19に示した。また、排温を800℃に加熱して再生実験を行なった。その結果を図20に示した。これらの図に示すように、表面粗さRzが小さすぎたり、大きすぎたりすると、圧力損失が高く再生率が低くなることがわかった。これらの各サンプルを切断して観察したところ、表面粗さが細かいとパティキュレートの凝集がみられ、一方に、表面粗さが大きすぎても、パティキュレートが残っていた。これは、排気ガスの乱流度合いによると考えられる。

次に、上記サンプル群（K3'、K4、K5''）、（L3'、L4、L5''）、（M3'、M4、M5''）、（N3'、N4、N5''）、（O3'、O4、O5''）の各サンプルを、0.1%の塩酸溶液に1分間浸漬した後、60 g/Lのアルミナコート層を形成し、そのアルミナコート層に2 g/Lの白金（Pt）触媒を担持させて、その触媒担持後のアルミナコート層の表面の粗さにも差を設けたサンプルとし、それらのサンプルについて、アルミナコート後の表面粗さと、初期の圧力損失とを測定した。その測定結果を図21に示す。この図に示すように、表面粗さが高くても、また低くても圧力損失が高い傾向がみられた。

次に、上記触媒コート層を設けた各サンプルについて、6 g/L捕集後の再生実験を行なった。その結果を図22に示す。この図に示すように、表面粗さが大きいものと低いものとは、再生率が低く、結果的に燃え残りが生じていた。なお、表面改質を行なわないものは、表面粗さRzが10 μm以下であった。

以上説明したように、実施例3によれば、セラミック部材に60 g/Lの触媒を担持してなるアルミナコート層を形成したセラミック構造体では、ススを捕集した場合、表面粗さRzが10 μm以上であると、10 g/Lのすす（煤）を捕集した場合に再生効率が低いことがわかった。

また、表面粗さRzが100 μm以上だと、10 g/Lのススを捕集した場合に再生効率が低くなることもわかった。

(表 3)

	粉体C アクリル		成形助剤		分散媒液	焼成温度	焼成時間	金型粗さ	流入量	平均細孔径	細孔分布	表面粗さ
	粒径	アス外比	vol%	wt%	wt%	℃	Hr	(Ra) μm	m/s	μm	割合 %	(Rz) μm
サンブルK1	10μm	1	3	10	18	800	6	5	5	10	95	8
サンブルK2	10μm	1.5	3	10	18	800	6	5	5	10	90	8
サンブルK3	10μm	2	3	10	18	800	6	5	5	10	85	8
サンブルK4	10μm	2.5	3	10	18	800	6	5	5	10	80	8
サンブルK5	10μm	3	3	10	18	800	6	5	5	10	75	8
サンブルK6	10μm	3.5	3	10	18	800	6	5	5	10	70	8
サンブルK7	10μm	4	3	10	18	800	6	5	5	10	65	8
サンブルL1	10μm	1	3	10	18	800	6	10	7	10	95	10
サンブルL2	10μm	1.5	3	10	18	800	6	10	7	10	90	10
サンブルL3	10μm	2	3	10	18	800	6	10	7	10	85	10
サンブルL4	10μm	2.5	3	10	18	800	6	10	7	10	80	10
サンブルL5	10μm	3	3	10	18	800	6	10	7	10	75	10
サンブルL6	10μm	3.5	3	10	18	800	6	10	7	10	70	10
サンブルL7	10μm	4	3	10	18	800	6	10	7	10	65	10
サンブルM1	10μm	1	3	10	18	800	6	50	9	10	95	50
サンブルM2	10μm	1.5	3	10	18	800	6	50	9	10	90	50
サンブルM3	10μm	2	3	10	18	800	6	50	9	10	85	50
サンブルM4	10μm	2.5	3	10	18	800	6	50	9	10	80	50
サンブルM5	10μm	3	3	10	18	800	6	50	9	10	75	50
サンブルM6	10μm	3.5	3	10	18	800	6	50	9	10	70	50
サンブルM7	10μm	4	3	10	18	800	6	50	9	10	65	50
サンブルN1	10μm	1	3	10	18	800	6	100	10	10	95	100
サンブルN2	10μm	1.5	3	10	18	800	6	100	10	10	90	100
サンブルN3	10μm	2	3	10	18	800	6	100	10	10	85	100
サンブルN4	10μm	2.5	3	10	18	800	6	100	10	10	80	100
サンブルN5	10μm	3	3	10	18	800	6	100	10	10	75	100
サンブルN6	10μm	3.5	3	10	18	800	6	100	10	10	70	100
サンブルN7	10μm	4	3	10	18	800	6	100	10	10	65	100
サンブルO1	10μm	1	3	10	18	800	6	100	15	10	95	110
サンブルO2	10μm	1.5	3	10	18	800	6	100	15	10	90	110
サンブルO3	10μm	2	3	10	18	800	6	100	15	10	85	110
サンブルO4	10μm	2.5	3	10	18	800	6	100	15	10	80	110
サンブルO5	10μm	3	3	10	18	800	6	100	15	10	75	110
サンブルO6	10μm	3.5	3	10	18	800	6	100	15	10	70	110
サンブルO7	10μm	4	3	10	18	800	6	100	15	10	65	110

産業上の利用可能性

本発明のセラミックハニカム構造体は、ディーゼルエンジン等の、化石燃料を用いるエンジンやボイラーの排気ガス浄化装置に用いられるものである。

請求の範囲

1. 壁部を隔てて多数の貫通孔が長手方向に並設され、これらの貫通孔のどちらか一方の端部が封止されてなる、柱状の多孔質セラミック部材の1つまたは複数個の組み合わせからなるセラミックハニカム構造体であって、

前記隔壁は、JIS B 0601-2001 に規定された最大高さ粗さ R_z で $10\mu\text{m}$ 以上の表面粗さを有し、かつ、水銀圧入法により測定された平均細孔径の大きさが $5\sim 100\mu\text{m}$ で、その平均細孔径の $0.9\sim 1.1$ 倍の細孔径をもつ細孔の全細孔容積に対する割合を $A(\%)$ とし、前記隔壁の厚さを $B(\mu\text{m})$ としたとき、これらが、次式の関係；

$$A \geq 90 - B / 20$$

を満たすものであることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

2. 壁部を隔てて多数の貫通孔が長手方向に並設され、これらの貫通孔のどちらか一方の端部が封止されてなる、柱状の多孔質セラミック部材の1つまたは複数個の組み合わせからなるセラミックハニカム構造体であって、

前記隔壁は、JIS B 0601-2001 に規定された最大高さ粗さ R_z で $10\mu\text{m}$ 以上の表面粗さを有し、かつ、水銀圧入法により測定された平均細孔径の大きさが $5\sim 100\mu\text{m}$ で、その平均細孔径の $0.9\sim 1.1$ 倍の細孔径を有する細孔の全細孔容積に対する割合を $A(\%)$ とし、前記隔壁の厚さを $B(\mu\text{m})$ としたとき、これらが、次式の関係；

$$A \leq 100 - B / 20$$

を満たすものであることを特徴とするセラミックハニカム構造体。

3. 前記隔壁は、JIS B 0601-2001 に規定された最大高さ粗さ R_z で $10\mu\text{m}$ 以上の表面粗さを有し、かつ、水銀圧入法により測定された平均細孔径の大きさが $5\sim 100\mu\text{m}$ で、その平均細孔径の $0.9\sim 1.1$ 倍の細孔径を有する細孔

の全細孔容積に対する割合をA (%)とし、前記隔壁の厚さをB (μm)としたとき、これらが、次式の関係；

$$A \leq 100 - B / 20$$

を満たすものであることを特徴とする請求の範囲1に記載のセラミックハニカム構造体。

4. 前記表面粗さを示す最大高さ粗さ R_z が $100\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1に記載のセラミックハニカム構造体。

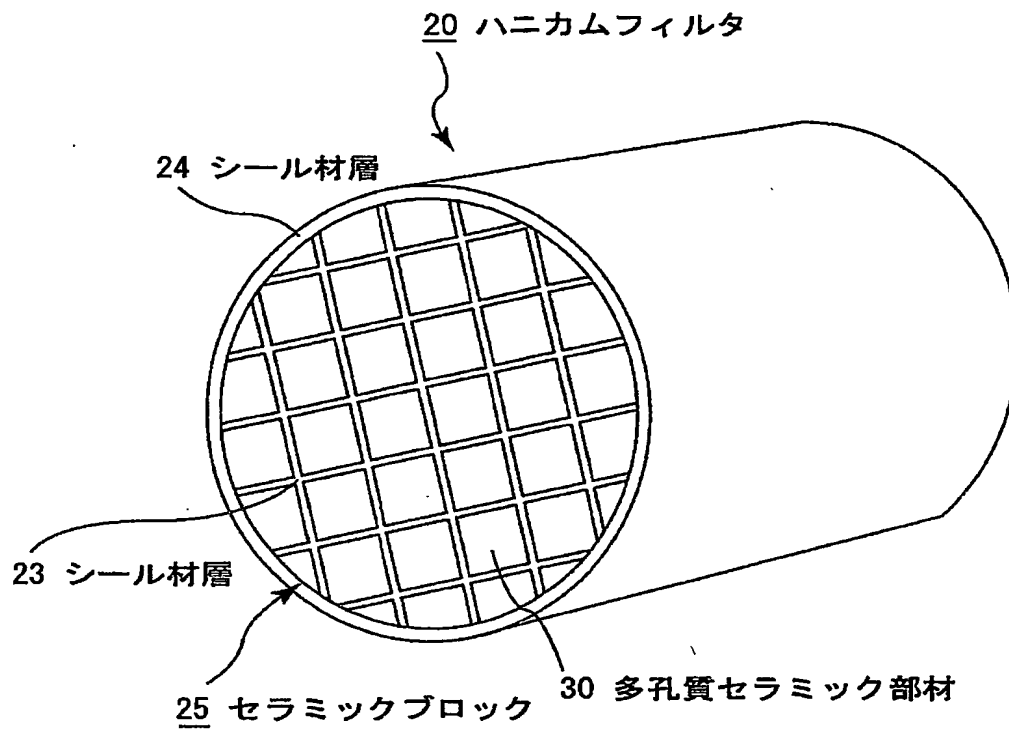
5. 貫通孔を隔てる前記隔壁表面に、触媒のコーティング層を有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1に記載のセラミックハニカム構造体。

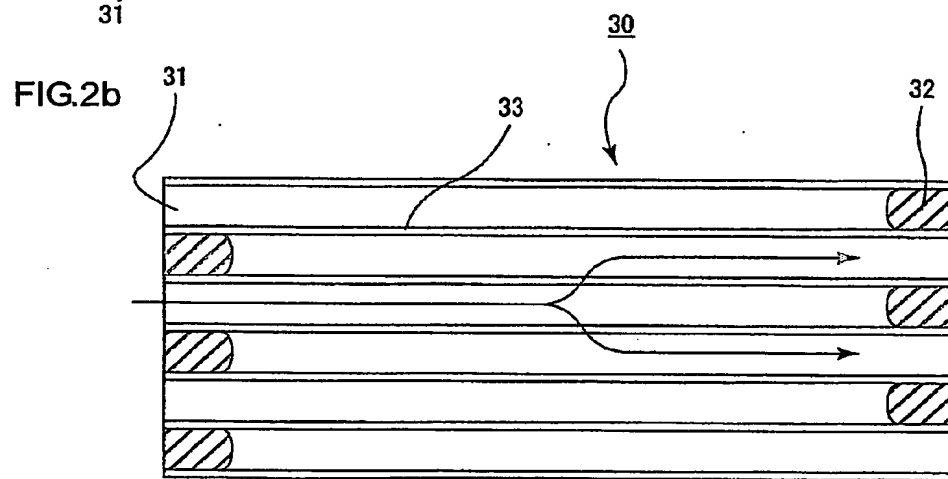
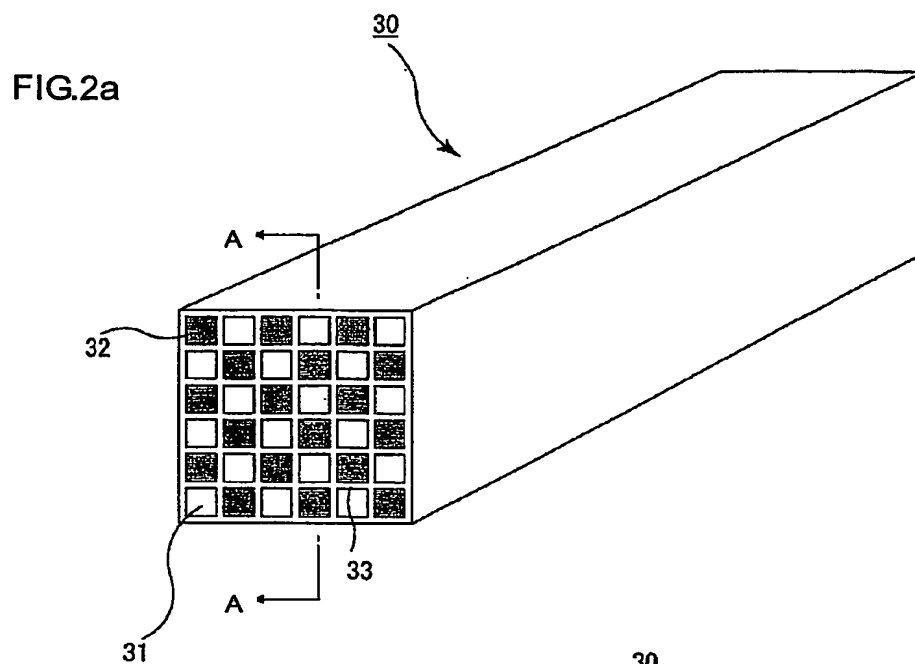
6. 多孔質セラミック部材の複数個を組み合わせるに際し、該部材どうしの間にシール材層を介在させることを特徴とする請求項1～5のいずれか1に記載のセラミックハニカム構造体。

7. 前記多孔質セラミック部材が炭化珪素質セラミックであることを特徴とする請求項1～6のいずれか1に記載のセラミックハニカム構造体。

8. 車両の排気ガス浄化装置用フィルタとして使用されるものであることを特徴とする請求項1～7のいずれか1に記載のセラミックハニカム構造体。

FIG.1





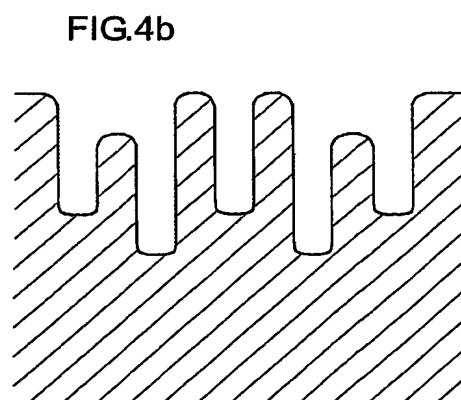
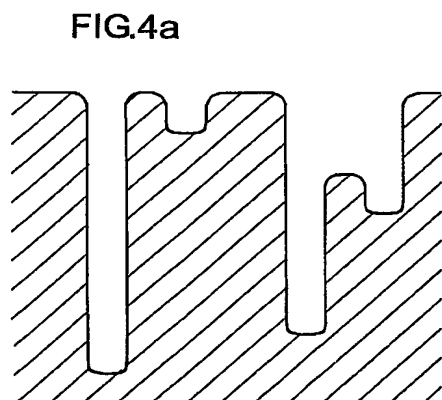
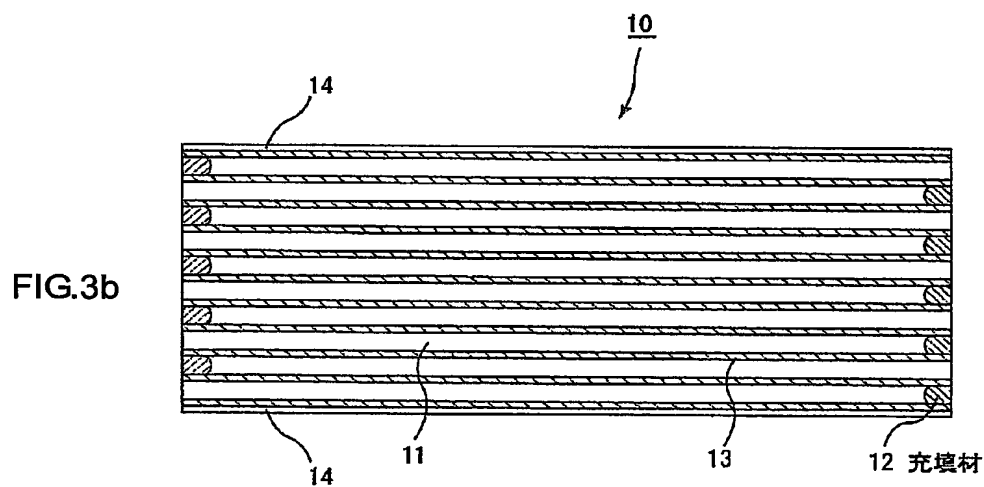
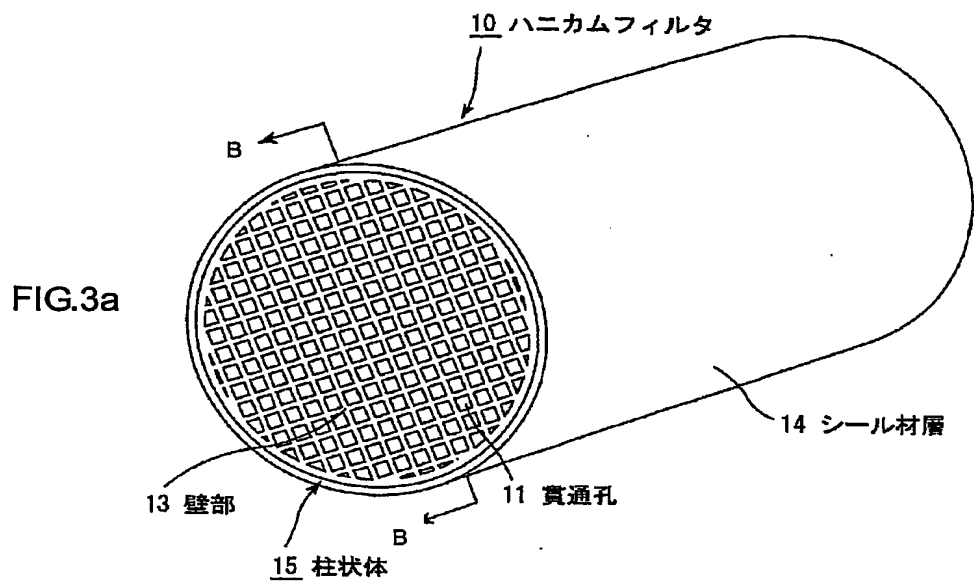


FIG.5

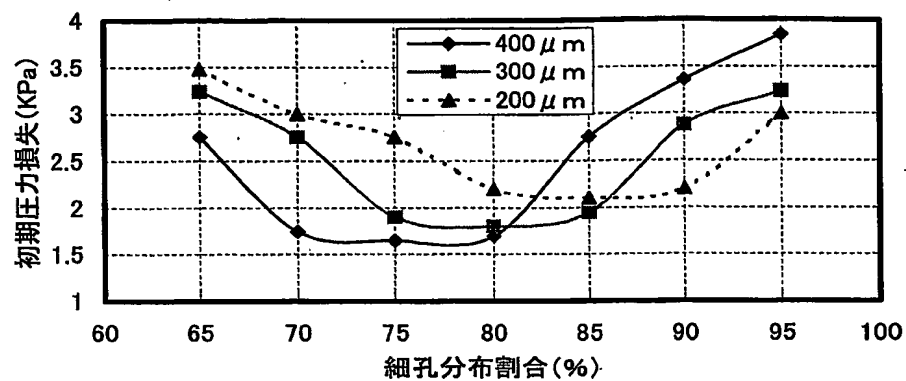


FIG.6

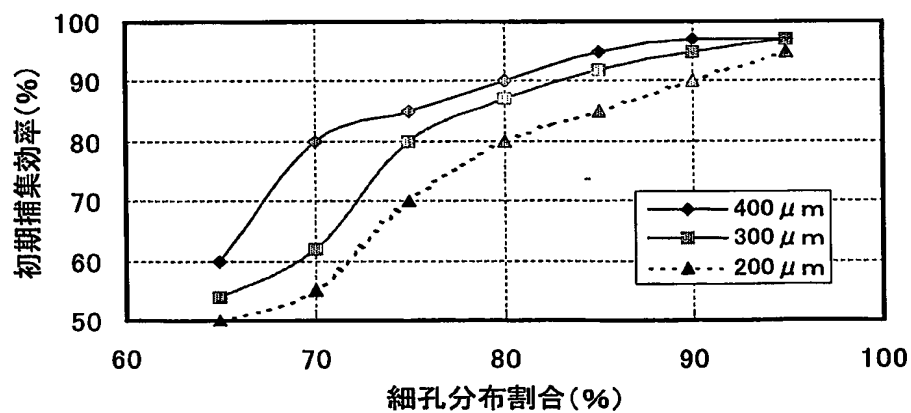


FIG.7

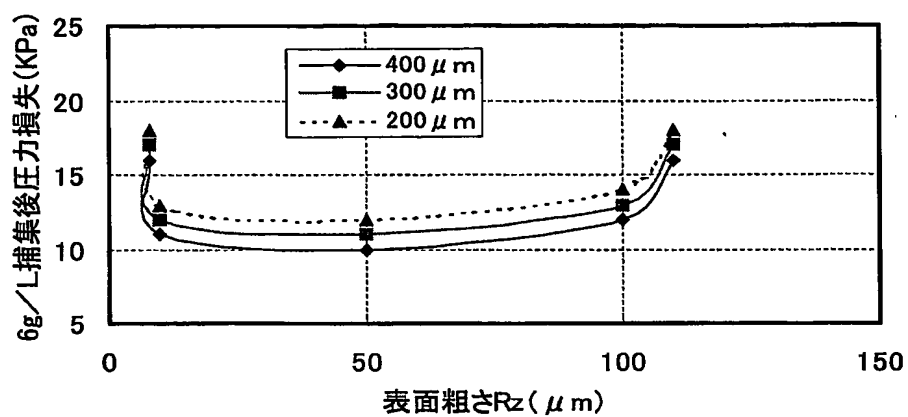


FIG.8

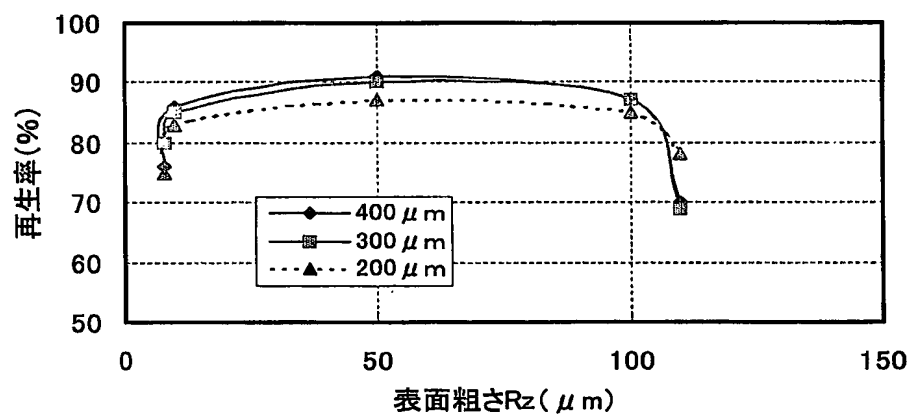


FIG.9

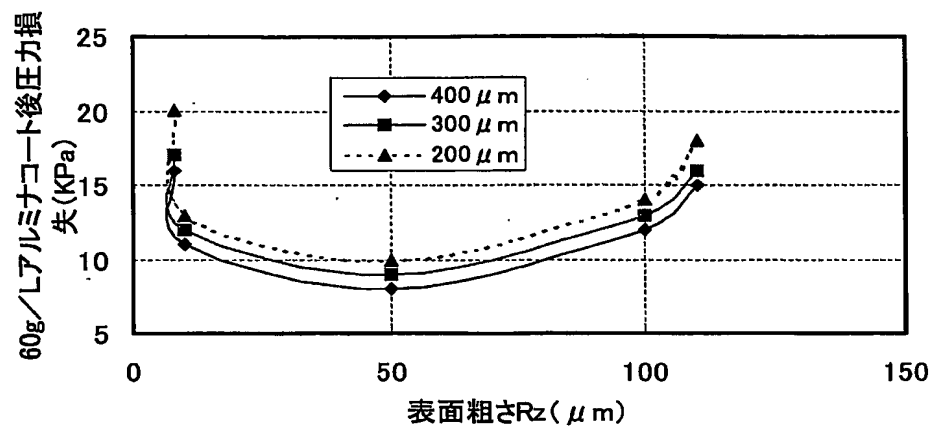


FIG.10

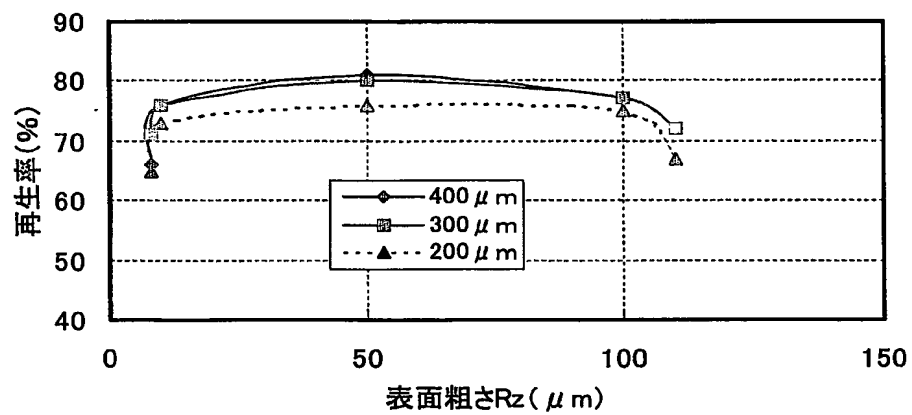


FIG.11

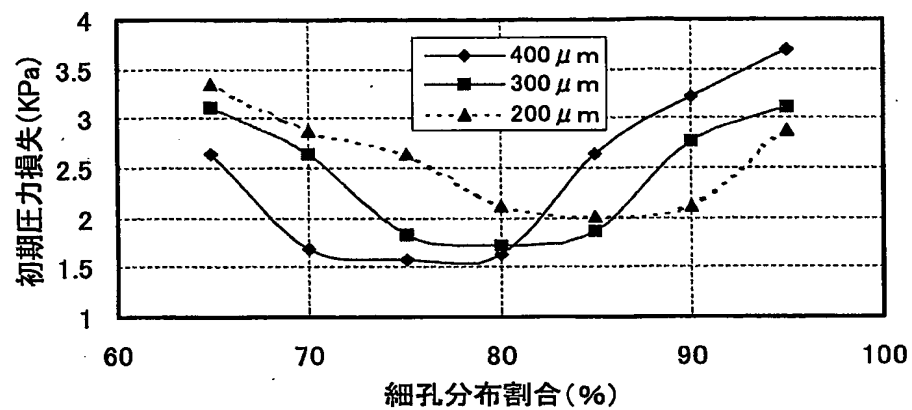


FIG.12

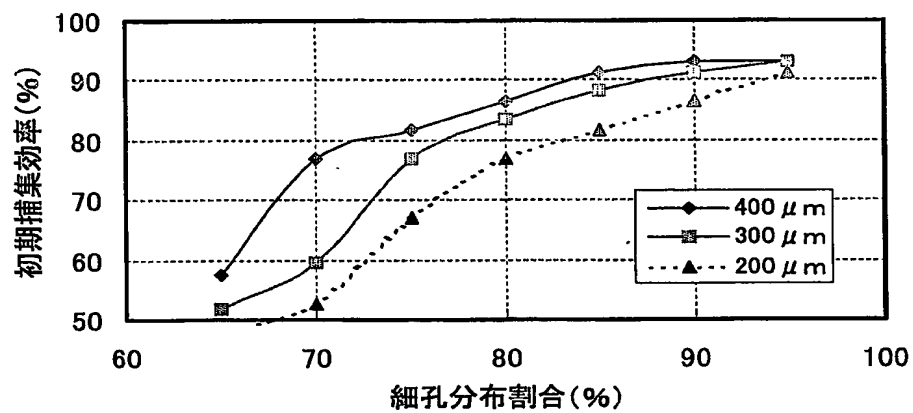


FIG.13

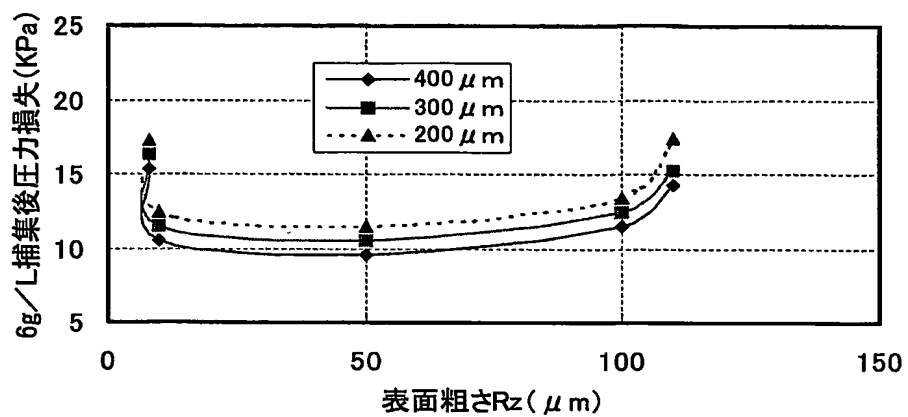


FIG.14

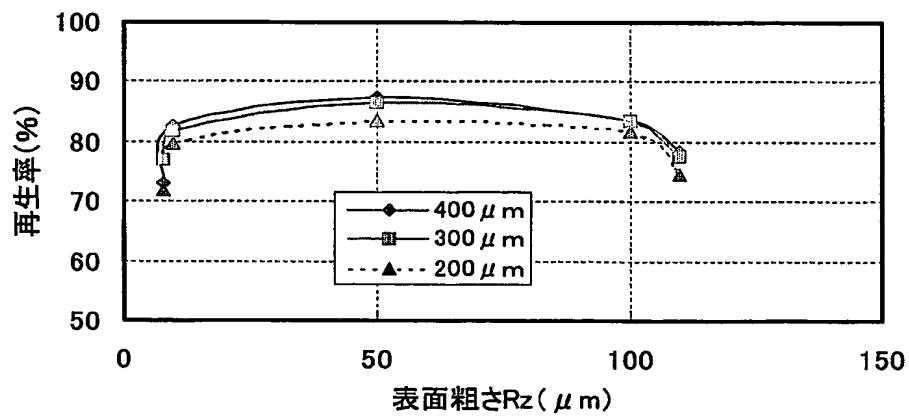


FIG.15

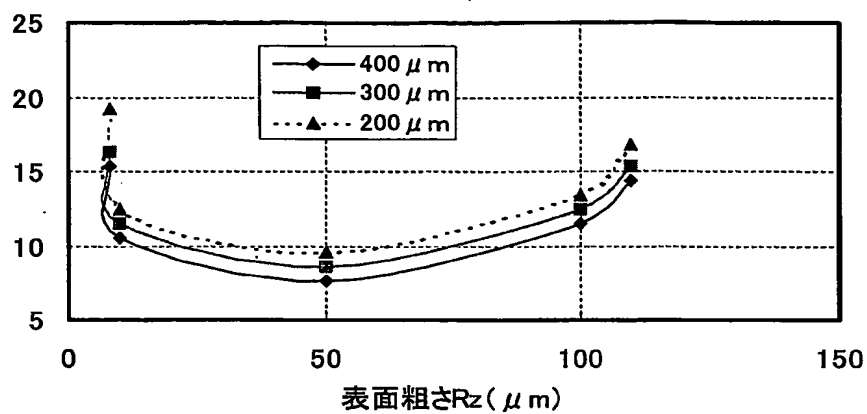


FIG.16

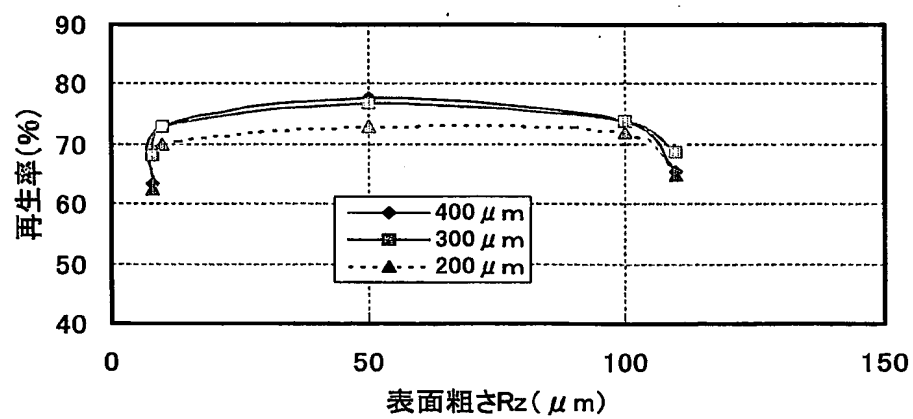


FIG.17

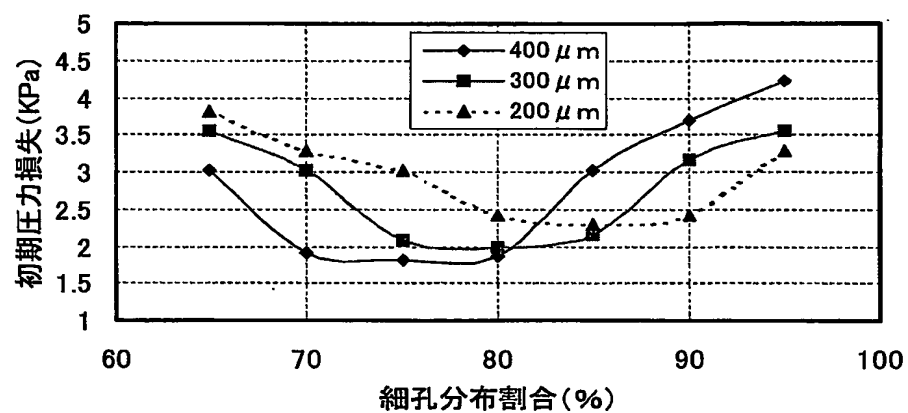


FIG.18

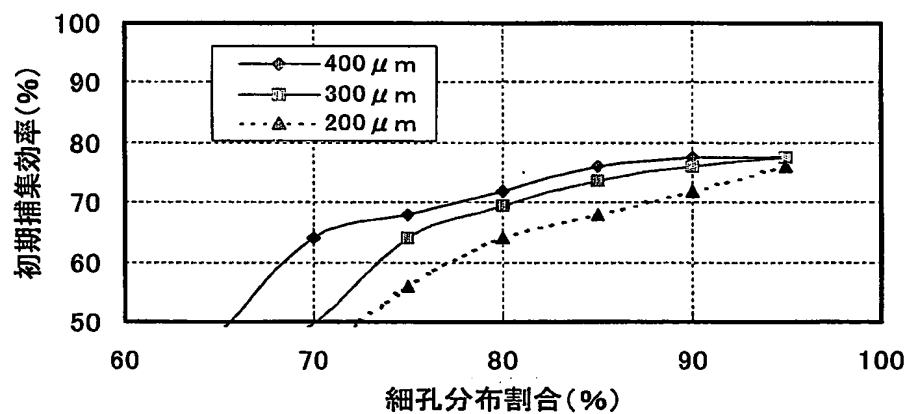


FIG.19

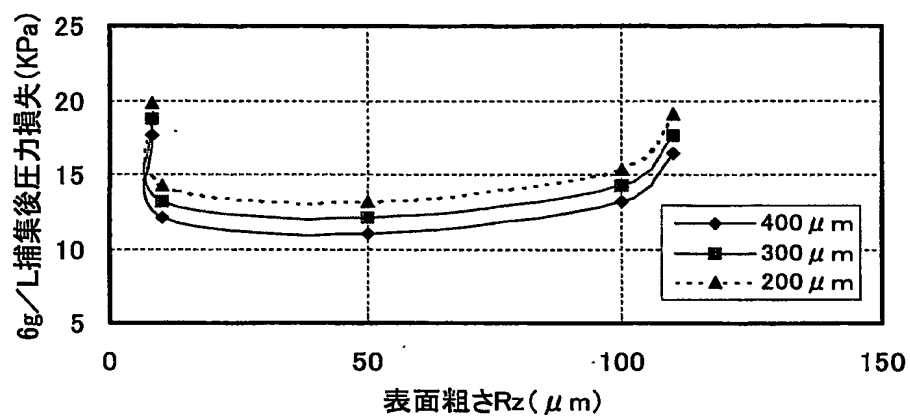


FIG.20

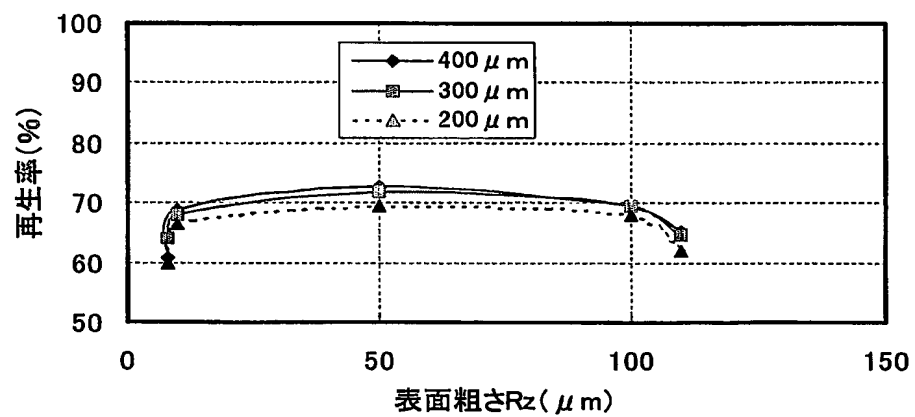


FIG.21

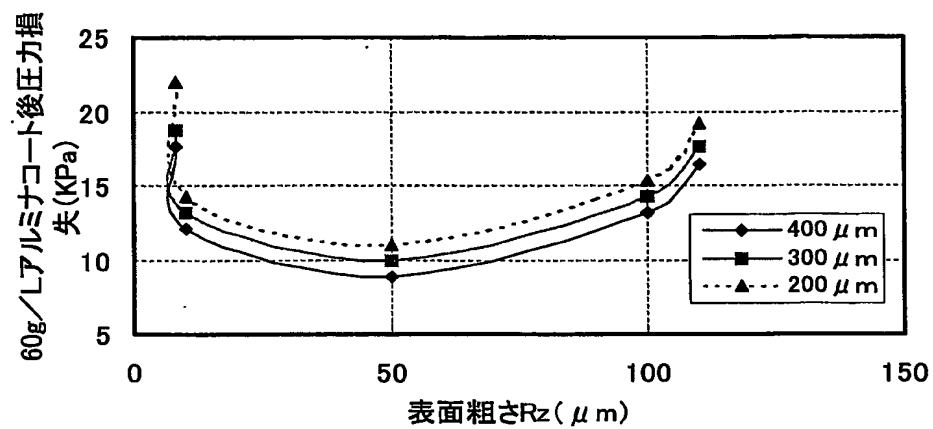
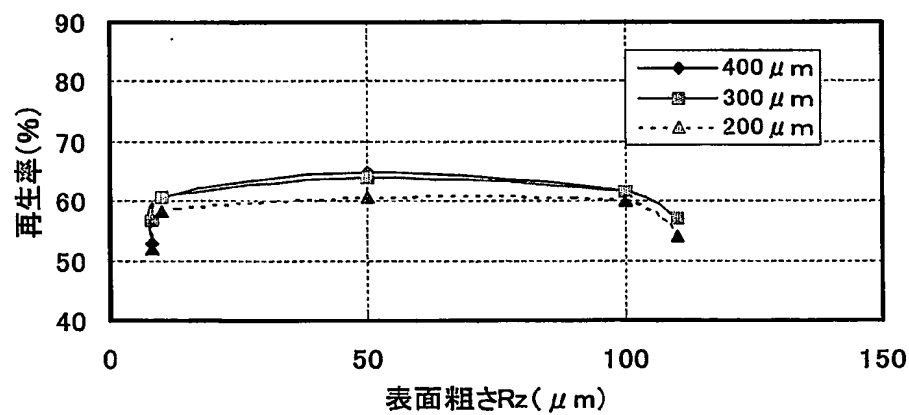


FIG.22



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01D39/20, B01J35/04, B01D53/86, B01J32/00, 23/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01D39/20, B01J35/04, B01D53/86, B01J32/00, 23/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-279729 A (Ibiden Co., Ltd.), 10 October, 2000 (10.10.00), Claims; page 5, Par. Nos. [0043] to page 7, Par. No. [0063] (Family: none)	1-8
A	JP 2001-269585 A (NGK Insulators, Ltd.), 02 October, 2001 (02.10.01), Claims; page 2, Par. No. [0010] to page 5, Par. No. [0020] & WO 2001/070373 A1 & US 2003-024219 A1 & EP 1184066 A1	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 May, 2004 (2.05.04)Date of mailing of the international search report
01 June, 2004 (01.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/002373

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-234779 A (NGK Insulators, Ltd.), 23 August, 2002 (23.08.02), Claims; page 6, Par. No. [0045] to page 8, Par. No. [0052] & WO 2002/062726 A1 & US 2003-108458 A1	1-8
A	JP 2002-201082 A (NGK Insulators, Ltd.), 16 July, 2002 (16.07.02), Claims; page 7, Par. No. [0053] to page 8, Par. No. [0058] & WO 2001/079138 A1 & EP 1277714 A1	1-8
A	JP 2001-199777 A (NGK Insulators, Ltd.), 24 July, 2001 (24.07.01), Claims; page 5, Par. No. [0041] to page 6, Par. No. [0048] & WO 2001/053233 A1 & EP 1170270 A1 & US 2002-180117 A1	1-8
A	JP 2003-001029 A (Hitachi Metals, Ltd.), 07 January, 2003 (07.01.03), Claims; page 3, Par. No. [0017] to page 4, Par. No. [0028] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01D39/20, B01J35/04, B01D53/86, B01J32/00, 23/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01D39/20, B01J35/04, B01D53/86, B01J32/00, 23/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2004

日本国登録実用新案公報 1994-2004

日本国実用新案登録公報 1996-2004

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-279729 A(化デソ株式会社), 2000.10.10, 特許請求の範囲, 第5頁段落【0043】-第7頁段落【0063】, (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2001-269585 A(日本碍子株式会社), 2001.10.02, 特許請求の範囲, 第2頁段落【0010】-第5頁段落【0020】 & WO 2001/070373 A1 & US 2003-024219 A1 & EP 1184066 A1	1-8
A	JP 2002-234779 A(日本碍子株式会社), 2002.08.23, 特許請求の範囲, 第6頁段落【0045】-第8頁段落【0052】 & WO 2002/062726 A1 & US 2003-108458 A1	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.05.2004

国際調査報告の発送日

01.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

新居田 知生

4Q

8618

電話番号 03-3581-1101 内線 3466

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-201082 A(日本碍子株式会社), 2002. 07. 16, 特許請求の 範囲, 第7頁段落【0053】-第8頁段落【0058】 & WO 2001/079138 A1 & EP 1277714 A1	1 - 8
A	JP 2001-199777 A(日本碍子株式会社), 2001. 07. 24, 特許請求の 範囲, 第5頁段落【0041】-第6頁段落【0048】 & WO 2001/053233 A1 & EP 1170270 A1 & US 2002-180117 A1	1 - 8
A	JP 2003-001029 A(日立金属株式会社), 2003. 01. 07, 特許請求の 範囲, 第3頁段落【0017】-第4頁段落【0028】, (ファミリーなし)	1 - 8